# 

#### ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

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

#### 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. Тимошенков С. П. Тодуа П. А.

Отв. секретарь Лысенко А. В.

Редакция:

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

> Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

#### НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ Булярский С. В., Басаев А. С., Романович Р. Ю. Физическая адсорбция водорода 27 МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ Дорошевич В. К. Требования к системе проектирования микросхем. 32 Разумная А. Г., Куприна Ю. А., Чебанова Е. В., Кабиров Ю. В., Петрович Э. В. Создание сегнетомагнитных материалов на основе систем твердых растворов 33 Курганская Л. В. Технология получения гетероструктур n-SiC/p-Si и исследование радиоэлектрического эффекта в 8-миллиметровом СВЧ-диапазоне . . . 37 Деулин Е. А., Мирзоев Абдуджаббор М., Мирзоев Абдугаффор М. Исследование причин появления "водородной болезни" в материале труб магистральных газопроводов и разработка вакуумных методов их устранения . . . . . . . . . . . . . . 40 КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МНСТ Басаев А. С., Данилюк А. Л., Андреенко А. В., Лабунов В. А., Прудникова Е. Л., Тагаченков А. М., Янушкевич К. И. Модель магнитной структуры наночастиц цементита, капсулированных в углеродных нанотрубках. Часть 1 . . . . . . . 44 Агафонов В. М., Орел А. А. Моделирование физических процессов в молекулярно-электронном преобразователе, созданном на основе планарных техно-50 ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ Яшин К. Д., Осипович В. С., Божко Т. Г., Логин В. М. Современные разработки 57 Глухова О. Е., Салий И. Н. Фуллереновый нанотермодатчик . . . . . . . . . 64 69

#### ИНФОРМАЦИЯ Раткин Л. Менделеевский съезд — Российской наноиндустрии . . . . . . . 75 Презентация научно-образовательного центра "Нанотехнологий" МФТИ . . . 79 Contents..... 80

Аннотации статей журнала и требования к оформлению статей доступны на сайте журнала: http://www.microsystems.ru. E-mail: it@novtex.ru

#### 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", 2008.

Издается с 1999 г.

2

# Фенотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 539.2

**Л. И. Гречихин**, д-р физ.-мат. наук, проф., Минский государственный высший авиационный колледж Gretchihin@yandex.ru

### НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Дан краткий анализ полученным результатам по следующим основным научным направлениям в области наночастиц и нанотехнологий: формирование сложных молекул, кластеров и кластерных структур; наноструктурные металлы, сплавы и керамические материалы; механические свойства наноматериалов; тепловые свойства наноматериалов; эмиссионные свойства наноматериалов; методы получения и свойства углеродных наноматериалов; водородное материаловедение; взрывные технологии в строительстве; электрические свойства наноматериалов; магнитные свойства наноматериалов; возможности компьютерного моделирования сложных кластерных структур и нанотехнологий.

#### Введение

В настоящее время существенно развиваются такие направления, как нанонаука, нанотехнология, нанотехника, наноматериалы и др. [1]. В развитие этих направлений инвестируются огромные средства во всех странах мира. Возникает вопрос, почему именно наноразмерный уровень рассмотрения физических и химических процессов в различных областях человеческого знания привлек столь пристальное внимание всей мировой общественности. Возникла целая нанореволюция, основу которой составляют переходы от атомно-молекулярного уровня к наноуровню и от наноуровня к макроуровню взамен перехода от атомно-молекулярного к макроуровню. Ранее созданные физические модели теряют свои позиции, а разработка новых сулит полное переосмысление всех известных в физике и химии экспериментальных законов, явлений, эффектов и др. На наноуровне сохраняются все известные свойства конденсированного состояния и создается этот уровень путем включения различных типов взаимодействий между атомами и молекулами. Взаимная их комбинация не только определяет различную аллотропию, но и позволяет получать нанокластерные системы, которые формируют различные конструкционные

материалы с нужными физико-механическими и фыизико-химическими свойствами. Возникает перспектива управления такими свойствами путем создания соответствующих нанотехнологий. Кратко рассмотрим исторический путь развития, который определил наноуровень как промежуточный между атомно-молекулярным и конденсированным состояниями.

Твердое тело — это кристаллическое состояние, поэтому изучением твердого тела долгое время занималась кристаллография. С открытием рентгеновских лучей появилась возможность изучать внутреннюю структуру твердого тела путем получения лауэграмм для монокристаллов и дебаеграмм для поликристаллических тел. Первые результаты показали, что центрами рассеяния являются отдельные атомы, которые формируют кристаллическую структуру. Поэтому твердое тело стали рассматривать с позиций межатомных взаимодействий с переходом на кристаллическую структуру. Такая иерархия не позволила правильно обосновать в первую очередь механические свойства твердого тела. Впервые В. В. Новожилов вводит понятие микронапряжений, что соответствует современному представлению об иерархии состояния твердого тела с подразделами на макро-, мезо-, микро- и наноуровень [2].

В. Е. Панин считает, что все свойства твердого тела могут быть поняты с позиций мезоуровня [3] и что с физикой твердого тела надо разбираться на мезоуровне.

С начала 80-х годов прошлого столетия пристальное внимание было обращено на возникновение кластерных структур, как макромолекул с большим числом разнородных атомов. Параллельно с этим направлением в материаловедении происходит разграничение не по принципу анализа строения материала на атомно-молекулярном уровне с переходом на макроуровень, а по принципу анализа строения материалов на атомно-молекулярном уровне с последовательным переходом на мезоуровень, а затем только на макроуровень. При рассмотрении строения материалов на мезоуровне пришли к выводу, что этот промежуточный уровень формируется наноразмерными частицами. Такой подход дал огромный импульс в понимании структуры различных конструкционных материалов. В результате в материаловедении возникли новые научные направления, а именно:

- получение и свойства углеродных наноматериалов;
- наноструктурные металлы, сплавы и керамические материалы;
- магнитные наноматериалы;
- физикохимия элементов и систем с низкоразмерным структурированием и др.

Дорогостоящие технологии получения различных наноматериалов обусловили постановку задачи разработать компьютерное моделирование таких технологий и определить основные требования к реализации оптимальных технологий получения наноконструкционных материалов с заданными физико-механическими свойствами.

Параллельно с экспериментальными данными теоретические исследования были направлены на получение электронного состояния твердых тел, которые по замыслу исследователей должны были выявить взаимосвязь состава и структуры материала с его физико-химическими свойствами. Для решения ряда прикладных задач плодотворным оказалось одноэлектронное приближение.

Одноэлектронное приближение исходит из гамильтониана многоатомной системы, но рассматривается при этом движение каждого электрона в усредненном поле остальных частиц (ядер и электронов). Для каждого объекта выбирается свой потенциал взаимодействия и свой способ представления одноэлектронной волновой функции. При этом рассматриваются два метода — зонный и кластерный. Это настолько грубое приближение, что такой метод при внимательном рассмотрении физики твердого тела оказался не верным в самой постановке задачи.

На протяжении многих лет в Белорусском национальном техническом университете разрабатывалась двухчастичная квантовая теория физики твердого тела. Первые результаты, полученные при рассмотрении энергий связи упрочняющего монослоя с основой, совпали с экспериментальными данными в пределах 3—5 % [4]. Применение этого метода для рассмотрения взаимодействия искусственных спутников Земли с окружающей атмосферой в режиме свободномолекулярного обтекания позволило предсказать новое явление: мощное лобовое свечение в фиолетово-голубой области спектра с максимумами на высоте 125-140 км и на высоте полета 105 км (эффект Гречихина) [5, 6]. На протяжении последних десяти лет метод совершенствовался и применялся для анализа различных свойств твердого тела. Основное внимание было уделено формированию кластерных образований, которые формируют кристаллическую структуру. Первые полученные результаты обобщены в монографии [6].

В основу предложенной физической модели формирования кластерных структур с низкоразмерным структурированием на наноуровне с обоснованием нанотехнологий были положены следующие принципы:

- взаимодействие частиц в твердом теле определяется бинарным взаимодействием ближайших трех координационных сфер;
- вероятность распределения валентного электрона по энергиям внутри твердого тела определяется уширением основного состояния с учетом влияния всех возбужденных состояний нейтральных атомов (молекул), которые формируют кристаллическую структуру;
- в каждом бинарном взаимодействии учитывались ковалентные связи: валентных электронов разной кратности ионизации;
- в конденсированном состоянии учитывалось взаимное затенение частиц различными координационными сферами в процессе бинарного взаимодействия;
- доля ионной связи для атомных частиц определялась по времени пребывания валентного электрона вблизи каждого атома в бинарном взаимодействии с учетом вероятности обмена валентными электронами;
- в бинарном взаимодействии учитывались все возможные энергетические связи.

Внутрикластерное взаимодействие определяет мезоуровень строения твердого тела, а межкластерное взаимодействие является основным при рассмотрении макросвойств твердых тел. Полученные потенциалы межкластерного взаимодействия позволили теоретически определить: значения модулей Юнга, коэффициенты Пуассона, коэффициенты линейного расширения, зуб текучести, электрические и магнитные свойства различных материалов и многое другое для ряда чистых и композиционных металлических, металлокерамических и керамических конструкционных материалов. Интересные результаты получены в процессе обоснования аллотропических изменений. Используя полученный потенциал межкластерного взаимодействия, представилась возможность прогнозировать механические свойства чистых и композиционных материалов путем компьютерного моделирования [7]. Кратко рассмотрим, какие были порезультаты на основе применения лучены двухчастичной квантовой механики при рассмотрении физики твердого тела в различных направлениях на наноуровне.

# Формирование сложных молекул, кластеров и кластерных структур

Формирование сложных молекулярных и кластерных структур обусловлено бинарным взаимодействием с включением различных типов взаимодействий с учетом их строения. Возникает коллективное взаимодействие каждой частицы вещества с ближайшим окружением первой, второй и третьей координационных сфер. **Ковалентная связь.** Потенциал бинарного межкластерного взаимодействия для ковалентной связи имеет вид [6]:

$$E_{\text{cB.pe3}} = \begin{cases} -\frac{2E_{\text{cB}}R_{0}^{6}}{r^{6}} + \frac{E_{\text{cB}}R_{0}^{12}}{r^{12}} & \text{при } r \leq R_{0}; \\ \frac{3}{r}N_{i}\kappa_{i}^{2} \begin{bmatrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ k = 0 I = 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_{a,k}Z_{b,l}^{*} & \int (\lambda_{a,k}) \times (\lambda_{b,k}) \\ \lambda_{b,k} & (\lambda_{b,k}) \end{bmatrix} \\ \rho_{e,b}(\varepsilon_{l}) \left(\frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1 + S}\right) d\varepsilon_{k} d\varepsilon_{l} \end{bmatrix} \quad \text{при } r > R_{0}. \end{cases}$$

Здесь  $R_0$  — равновесное расстояние между взаимодействующими частицами;  $E_{\text{св.рез}}$  — результирующая энергия связи на равновесном расстоянии;  $N_i$  — число частиц в *i*-й координационной сфере;  $\kappa_i$  — коэффициент видности;  $Z_{a,k}^*$ ,  $Z_{b,l}^*$  эффективные заряды взаимодействующих частиц;  $\rho_{e,a}(\varepsilon_k)$ ,  $\rho_{e,b}(\varepsilon_l)$  — распределение электронной плотности вокруг силовых центров взаимодействующих частиц *k*-м и *i*-м энергосостояниях;  $H_{1,1}$ ,  $H_{1,2}$  и *S* — соответственно интегралы кулоновский, обменный и перекрытия.

**Ионная связь.** Ионная связь определяется по времени пребывания валентных электронов вблизи взаимодействующих частиц. Если  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена пребывания валентного электрона соответственно вблизи первой и второй взаимодействующих частиц, то вероятность нахождения обоих электронов вблизи первой частицы

$$P_{1} = \frac{\tau_{1}}{\tau_{1} + \tau_{2}} \left( 1 - \frac{\tau_{2}}{\tau_{1} + \tau_{2}} \right), \tag{2}$$

а вблизи второй частицы

$$P_{2} = \frac{\tau_{2}}{\tau_{1} + \tau_{2}} \left( 1 - \frac{\tau_{1}}{\tau_{1} + \tau_{2}} \right).$$
(3)

Как в первом, так и во втором случаях возникает ионная связь. В результате вероятность возникновения доли ионной связи равна сумме этих вероятностей:

$$\Theta = P_1 + P_2. \tag{4}$$

С учетом (4) энергию ионной связи определяют следующим образом:

$$E_{\mu \text{OH}} = \Theta S \frac{\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2}{4\pi\epsilon_0 R_{a,b}},$$
(5)

где l — заряд электрона;  $R_{a,b}$  — расстояние между взаимодействующими центрами A и B;  $\varepsilon_0$  —  $1/4\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \Phi/M$  — абсолютная диэлектрическая постоянная вакуума.

Энергия связи точечный заряд—диполь. Если валентный электрон имеет вытянутую орбиту, т. е. находится в состоянии *P*-, *D*-, *F*- и т. д., и это состояние взаимодействует с электронной оболочкой *S*-состояния, то такой атом обладает встроенным дипольным электрическим моментом, отличным от нуля:

$$p_{\mathfrak{H}} = 2e\overline{z} = 2e \iiint |\Psi|^2 d\tau, \tag{6}$$

где  $\bar{z}$  — среднее смещение электронного облака *S*состояния от сферически симметричного распределения;  $d\tau$  — элемент конфигурационного пространства;  $\Psi$  — суперпозиционная результирующая волновая функция. Например, для атома кислорода по формуле (6) получено следующее значение дипольного электрического момента:

$$p_{2} = 5,37 \cdot 10^{-30}$$
 Кл · м.

Более простой способ нахождения встроенного дипольного электрического момента, предложенный в работе [8], основан на вычислении квадрата среднего смещения электронного облака *S*-состояния.

Если рассматривать взаимодействие одинаковых атомов, которые образуют двухатомную молекулу, то энергия связи точечного заряда с диполем определяется следующим выражением:

$$E_{e-d} = j(1-S)\frac{ep_{\Im}}{4\pi\varepsilon_0 r_e^2},\tag{7}$$

где  $r_e$  — равновесное расстояние между атомами в двухатомной молекуле. Появление члена (1 - S)в формуле (7) обусловлено тем обстоятельством, что взаимодействие точечный заряд—диполь не реализуется при нахождении обоих валентных электронов вблизи одного из атомов. В этом случае возникает доля ионной связи и полностью исключается взаимодействие точечный заряд—диполь. Если оба взаимодействующих атома обладают дипольным электрическим моментом, то j = 2, а если один из них, то j = 1.

**Диполь-дипольное взаимодействие.** В общем случае диполь-дипольное взаимодействие определяется по формуле [9]

$$E_{\text{дип-дип}} = \frac{p_{\mathfrak{H},1}p_{\mathfrak{H},2}\varphi(\alpha_i,N_i)}{4\pi\varepsilon_0 R_i^3}.$$
(8)

Здесь  $R_i$  определяется структурой конденсированной фазы или плотностью вещества;  $\varphi(\alpha_i, N_i)$  функциональная связь, определяемая взаимным расположением электрических диполей ( $N_i$ ) под

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 -

углом  $\alpha_i$  в структуре конденсированной среды;  $p_{3,1}$  и  $p_{3,2}$  — электрические моменты взаимодействующих диполей.

С учетом строения кристалла и взаимного расположения диполей друг относительно друга получаем следующее выражение для определения диполь-дипольного взаимодействия внутри кристалла простой кубической структуры:

$$E_{\rm ДИ\Pi} = \frac{8p_3^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( -1 + \frac{0.5776}{2^{3/2}} - \frac{0.669}{3^{3/2}} \right).$$
(9)

Таким образом, сложное по своей конфигурации электрическое поле, формируемое диполями в ионном кристалле, приводит к тому, что кроме коэффициента видности\* следует учитывать взаимное расположение диполей друг относительно друга, которое обусловлено строением кристалла. Дипольдипольное взаимодействие в первом ближайшем слое ослабляется крутильными колебаниями электрических диполей в плоскостях XZ и YZ. Это две степени свободы, поэтому  $E_{дип.рез}(1) = E_{дип} + k_{\rm B}T$ . При взаимодействии со вторым и третьим слоями добавляются еще две степени свободы, обусловленные колебаниями частиц вещества в плоскости, перпендикулярной радиусу, соединяющему взаимодействующие частицы:

$$E_{\rm дип. pes}(2, 3) = E_{\rm дип} + 2k_{\rm B}T,$$
(10)

где  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана.

Образование кластеров. Кластерная модель конденсированного состояния четко определена в работах [10—12]. Особенно в жидкостях ближний порядок образуют кластеры, а в свободном пространстве находятся исходные частицы вещества, которые совершают трансляционное движение между кластерами. Плотность упаковки частиц в кластере соответствует плотности упаковки кристалла (0,68—0,74). Плотность упаковки свободных частиц вещества в межкластерном объеме составляет 0,44—0,47 [12].

Взаимодействие с первой координационной сферой формирует кластер с наиболее плотной упаковкой частиц и с наибольшей энергией связи. Это основной кластер, который содержит семь атомов в случае простой кубической структуры, девять атомов в случае объемоцентрированной структуры и 13 атомов содержится в гранецентрированной структуре. Основной кластер, взаимодействуя со свободными атомами межкластерного объема, может увеличиваться в размерах. Энергия связи свободного атома с кластером зависит от ковалентной связи и энергии физической адгезии, определяемой электронами второй и последующей кратности ионизации с ближним окружением ячейки адгезии. При низких температурах свободные атомы в межкластерном объеме отсутствуют. Межкластерное взаимодействие уплотняет структуру, и тогда каждый атом обладает энергией связи, которая обусловлена ковалентной связью со всеми атомами всех трех координационных сфер с учетом их коэффициента видности. В этом случае все вещества, в том числе и металлы, представляют собой ковалентные кристаллы. Формируется некое замороженное состояние с плотной упаковкой кластеров, когда граница между кластерами исчезает и между ними отсутствует свободное пространство.

Кластер объемоцентрированной структуры представляет собой четырехгранную бипризму, а гранецентрированная структура — трехгранную бипризму [13]. По мере распада монолитного кристаллического состояния при низких температурах на отдельные кластеры энергия связи частиц второй и третьей координационных сфер существенно изменяется, но расположение частиц в структуре остается неизменной. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета энергии связи при абсолютном нуле температуры чисто ковалентной связи в монолитном образовании и возможная энергия связи в кластерном образовании, а также в нормальных условиях, когда кластеры формируют решеточную структуру алюминия.

Энергия связи частиц второй и третьей координационной сферы с кластером выше, чем ковалентная связь между центральной частицей и этими же частицами в монолитном кристалле при абсолютном нуле температуры. В результате общая энергия связи, приходящаяся на одну частицу, в монолите меньше, чем в кластерном образовании. В нормальных условиях энергия связи частиц определяется только бинарным взаимодействием частиц в основном кластере и основного кластера со свободными частицами межкластерных пустот. Энергия связи частиц второй координационной сферы соответствует тепловой энергии частиц при температуре плавления.

координационных сфер для кристалла алюминия									
№ координаци-	Температура, К								
	0	298							
онной сферы	Ковалентная внутри монолита	Внутри кластера	Внутри кластера						
1 2 3 Межкластерное взаимодействие $E_{\rm cb.\ pe3}$	$0,233 0,0287 2,44 \cdot 10^{-5} 0,0312 2,917$	0,230 0,0912 0,00705 0,0312 3,300	0,190 0,0878 0 0,0905 3,226						

Энергия связи (в эВ) результирующая и бинарного взаимодействия частиц первой, второй и третьей координационных сфер для кристалла алюминия

Таблица 1

<sup>\*</sup> Коэффициент видности определяет затенение бинарного взаимодействия другими рядом стоящими атомарными (молекулярными) структурами (см. [6]).

Число частиц в кластере определится следующим образом:

$$N_{\rm KJ} = \sum_{i=1}^{4} W_i N_i, \tag{11}$$

где  $N_i$  — число частиц в *i*-й координационной сфере;  $W_i$  — вероятность того, что частица вещества связана с кластером и не находится в свободном пространстве, совершая трансляционное движение. Эта вероятность определяется с использованием функции распределения Максвелла—Больцмана.

Число связанных частиц в кластере с ростом температуры практически падает по линейному закону, а число свободных частиц, приходящихся на один кластер, возрастает по линейному закону. Третья координационная сфера на формирование кластеров в кристалле влияния не оказывает. При температуре кипения кластеры формируются только в результате взаимодействия с первой координационной сферой, и общее число частиц в кластере не превышает 5. Остальные 15 частиц ближайшего окружения вблизи каждого кластера нахолятся В межкластерном пространстве в свободном состоянии. Энергия связи свободных частиц в межкластерном пространстве обусловлена преимущественно бинарным взаимодействием, тогда как в кластере энергия связи частиц определяется коллективным взаимодействием. Только в критическом состоянии кластеры полностью распадаются. Получается, что в жидком состоянии уже присутствуют связи, характерные для газов, а в критическом состоянии вообще пропадает разница между жидкостью и газом.

Кластер следует рассматривать как некую макромолекулу. Это обусловлено тем, что в конденсированной среде энергетические состояния валентных электронов различных частиц данного вещества интенсивно перемешиваются и образуют единое электронное облако.

Разрыв связи с третьей координационной сферой приводит к тому, что монолитный ковалентный кристалл начинает распадаться на отдельные кластеры. В кристалле возникают межкластерные пустоты, которые заполняются свободными атомами, включаются межкластерные взаимодействия и начинается формирование решеточной кластерной структуры.

## Наноструктурные металлы, сплавы и керамические материалы

Межкластерное взаимодействие формирует решетку кристаллического и жидкого состояний. В кристаллах в зависимости от того или иного типа взаимодействия формируется соответствующий тип кристалла. Если бинарное взаимодействие между кластерами определяется преимущественно ковалентной связью, то возникают кристаллографические структуры, обусловленные тем или иным распределением электронной плотности взаимодействующих валентных электронов. Преимущественное ионное взаимодействие обусловливает простую кубическую кристаллографическую структуру, а преимущественное диполь-дипольное взаимодействие определяет нитевидную структуру твердого тела. В жидком состоянии межкластерное взаимодействие формирует кристалл простой кубической структуры. Когда же в бинарном взаимодействии кластеров присутствуют многие типы взаимодействий в различных пропорциях, то возникают самые разнообразные кристаллические структуры твердого тела, подчас самых экзотических форм.

В решеточной кластерной структуре в зависимости от расположения кластеров относительно друг друга возникают межкластерные пустоты. Для гранецентрированной (ГЦК)-структуры — это пустоты  $4,05R_0$ ,  $3R_0$ ,  $1,5R_0$ ,  $0,5R_0$  и  $0,3092R_0$ , а для объемоцентрированной (ОЦК)-структуры —  $3,63R_0$ ,  $1,5R_0$  и  $0,4142R_0$ . Пустоты  $4,05R_0$ ,  $3R_0$  и  $0,3092R_0$  ГЦК-структуры,  $3,63R_0$  и  $0,4142R_0$  ОЦКструктуры имеют сфероидальную форму, а остальные пустоты — щелевидную форму и расположены хаотически друг относительно друга ( $R_0$  — расстояние между частицами в кластере). Ранее полагалось, что это трещины. Наличие щелевидных пустот в кристалле является причиной возникновения дислокаций.

В обменном взаимодействии вблизи каждого кластера участвуют свободные изолированные атомы. Скорость трансляционного движения определяется средней скоростью хаотического движения атомов (молекул) газа в соответствии с законом распределения Максвелла по скоростям.

Расстояние, которое свободная частица проходит между двумя последовательными столкновениями с кластерами, для ГЦК-структуры равно  $\Delta R = 0,3092R_{\rm KЛ}$ , а для ОЦК-структуры  $\Delta R = 0,4142R_{\rm KЛ}$ . Учитывая, что только 1/6 часть атомов движутся в заданном направлении в свободном пространстве, на основании принципа неопределенности применительно к энергии и простой кубической структуры кластерной решетки получаем следующую формулу для оценки энергии бинарного обменного взаимодействия между кластерами:

$$\Delta E_{\rm o6M} = \frac{Lh\bar{N}_{\rm KJI}}{2\Delta R} \sqrt{\frac{8k_{\rm B}T}{\pi M_{\rm a}}} N_{\rm H}, \qquad (12)$$

где  $N_{\rm II}$  — число окружающих пустот; h — постоянная Планка;  $M_{\rm a}$  — масса свободного атома в межкластерной пустоте. Коэффициент 1/2 свидетельствует о том, что в обменном взаимодействии участвуют одновременно две частицы.

Увеличение расстояния между кластерами с ростом температуры и столкновительный член при движении частиц в межкластерном объеме учиты-

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008

ваются коэффициентом L, который зависит от двух факторов: упругого и неупругого столкновения с образованием молекулярных структур с двумя и более атомами.

Коэффициент *L* определяется следующим образом:

$$L = \frac{N_0 - \sum_{i=1}^{N_i} N_i}{N_0} + \sum_{i=1}^{N_i} \frac{N_i}{N_0 \sqrt{i+1}}.$$
 (13)

Здесь индекс i + 1 — это число частиц в образовавшейся молекуле;  $N_i$  — число таких молекул в межкластерном объеме.

Энергия активации образования *i*-х молекул вычисляется по формуле [6]

$$E_{\rm a,i} \approx 0.29 i E_{\rm cB,2}.$$
 (14)

Зная энергию активации, легко находим число образующихся *i*-х молекул в соответствии с основной формулой, описывающей кинетику протекания химической реакции

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{f,i} n_1 n_2, \tag{15}$$

где  $k_{j,i}$  — константа прямой химической реакции, а  $n_1$  и  $n_2$  — соответственно концентрации реагирующих частиц.

Из (15) следует:

$$N_i = dn_i = k_{f,i} n_1 n_2 dt.$$
(16)

Применительно к межкластерным пустотам формула (16) запишется в виде

$$N_{i+1} = k_{f,i} N_i (N_0 - \sum_{i=1}^{N} N_i) \Delta R \frac{\sqrt{\pi M_a}}{8 k_{\rm B} T}.$$
 (17)

Константа прямой химической реакции определяется по формуле [6]

$$k_{f,i} = 2R^2 \left(\frac{2\pi k_{\rm B}T}{\mu_{\rm IIP}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{\rm a,i}}{k_{\rm B}T}\right),$$
 (18)

где  $\mu_{\rm np}$  — приведенная масса реагирующих частиц; *R* — расстояние между взаимодействующими частицами.

С ростом температуры, когда энергия теплового движения становится выше энергии межкластерного взаимодействия, кластеры начинают совершать поступательное движение в жидкости как свободные частицы. Вероятность полной свободы определяется разностью  $(1 - W_i)$ . Вероятность связи между кластерами не равна нулю и поэтому кластеры не разлетаются, находясь в жидком состоянии. Этот факт обусловливает существование квазикристаллической структуры расплава металла, которая описана в [12]. При температуре плавления связь между кластерами полностью не разрушается и поэтому реализуется как бы жидкокри-

сталлическое состояние. По мере роста температуры жидкого состояния основной кластер постепенно распадается, а при температуре сублимации основные кластеры интенсивно разрушаются.

Необходимые физические и химические свойства тому или иному материалу можно придать путем введения в основу (замещением или внедрением) соответствующих примесей, а при упрочнении металлической основы другими металлами образуются металлические соединения в виде мономолекулярного слоя. Энергия связи тем выше, чем больше доля ионной связи. На железной основе доля ионной связи наименьшая для никеля, а наибольшая — для углерода и азота. Поэтому углерод и азот широко используют для упрочнения железа. Железо с углеродом образует очень прочное соединение — цементит Fe<sub>3</sub>C, а сам метод такого упрочнения получил название цементация. Еще более твердое покрытие возникает при азотировании стали, что естественно, так как доля ионной связи в этом случае является наибольшей.

Увеличение энергии связи в приповерхностном слое широко используется для упрочнения и восстановления различных конструкционных материалов. Нанесение упрочняющих покрытий из самофлюсующихся сплавов, равно как и восстановление изношенных поверхностей деталей, технологически осуществляется путем разогрева упрочняющего слоя, состоящего из ряда элементов. Упрочняющий слой содержит никель, бор, кремний, хром, медь, титан и другие элементы в различных пропорциях. Температура в ванне расплава несколько ниже температуры плавления основы. Все элементы упрочняющего порошка хаотически распределены в образующейся жидкой фазе, в которой центрами кристаллизации являются основные кластеры. В такой композиционной среде образуется микронеоднородная структура ближнего порядка в виде разнородных кластеров.

#### Механические свойства твердых тел. Упрочнение конструкционных материалов

Механические свойства различных конструкционных материалов определяются межкластерным взаимодействием.

Изменение кристаллографического строения обусловлено фазовыми переходами второго рода. Многие конструкционные материалы с изменением температуры вследствие протекания химических реакций и под влиянием внешнего механического воздействия изменяют свое кристаллографическое строение.

С изменением температуры кристаллографическое строение изменяется весьма существенно. В этом отношении ярким представителем является железо, в котором с повышением температуры реализуется цепочка превращений  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow \beta$ -Fe  $\rightarrow \rightarrow \gamma$ -Fe  $\rightarrow \delta$ -Fe. При каждом таком переходе скачкообразно изменяется модуль Юнга, который выражается через микропараметры кристаллического твердого тела следующим образом:

$$E = \frac{2|\Delta E_{\rm CB. \ pe3}|l^2}{21,21d_0^3 \Delta l^2},$$
(19)

где  $\Delta E_{\text{св.рез}}$  — изменение межкластерного взаимодействия при заданной относительной деформации  $\Delta l/l$ ;  $d_0$  — межатомное (межмолекулярное) расстояние внутри кластера или между кластерами.

Превращение  $\beta$ -Fe  $\rightarrow \gamma$ -Fe происходит при температуре 912 °C. В соответствии с (19) отношение модулей Юнга на границе перехода определяется формулой

$$\frac{E_{\beta}}{E_{\gamma}} = \frac{\Delta E_{\text{cB}, \beta} d_{0, \gamma}^3}{\Delta E_{\text{cB}, \gamma} d_{0, \beta}^3}.$$
(20)

При температуре фазового превращения 912 °С результирующую энергию связи межкластерного взаимодействия в  $\beta$ -модификации можно положить равной  $k_{\rm b}T$  и воспользоваться при этом потенциалом Леннарда—Джонса. Тогда при деформации 0,3 % на указанной границе перехода отношение модулей Юнга  $E_{\beta}/E_{\gamma}$  равно 1,65. Превращение  $\beta$ -Fe  $\rightarrow \gamma$ -Fe сопровождается изменением структуры кристалла, т. е. ОКЦ-структура переходит в ГКЦ-структуру. Из формулы (20) следует, что такое превращение должно всегда сопровождаться уменьшением модуля Юнга.

Протекание химических реакций, как правило, происходит на поверхности конструкционных материалов. В основном это окислительные реакции, в результате которых образуются окисные и оксидные пленки. Многие молекулы оксидов обладают сравнительно большим встроенным электрическим моментом. Вследствие этого такие молекулы в конденсированном состоянии на поверхности металлов образуют структуру ионных кристаллов в виде тонких пленок. Образование на поверхности конструкционных материалов тонких оксидных пленок приводит к возникновению растягивающих и сжимающих усилий. Модуль Юнга таких пленок существенно отличается от модуля Юнга основного материала. Например, для алюминия толщина окисной пленки может доходить до 15-20 нм, а модуль Юнга при деформации 0,05 % составляет 1.61 · 10<sup>13</sup> Па. Модули Юнга для резных сечений испытуемых образцов соотносятся как их площади. Поэтому для образца диаметром 5 мм эффективный модуль Юнга для алюминия имеет значение  $2,57 \cdot 10^8$  Па, а для поликристаллического алюминия  $-1.8 \cdot 10^7$  Па, т. е. отличается на порядок.

При упругой деформации структура кристалла не изменяется, поэтому диаграмма "напряжение деформация" обладает линейной характеристикой.

С ростом расстояния между кластерами энергия межкластерной связи уменьшается. Когда эта энергия, уменьшаясь, достигает энергии активации фазового перехода второго рода, начинается перестройка кластерной решеточной структуры и возникает пластическая деформация. Для железа на диаграмме "напряжение-деформация" появляется так называемый "зуб текучести". Это как раз тот момент, когда происходит фазовый переход ОЦК-структуры в ГЦК-структуру. Одновременно на внешней поверхности вследствие радиального сжатия в области "шейки" происходит уплотнение поверхностного слоя. При дальнейшем растяжении это уплотнение распространяется к центру образца. Эффективный модуль Юнга в сечении "шейки" уменьшается до тех пор, пока уплотненный слой движется к центру испытуемого образца. Поэтому на кривой "напряжение-деформация" возникает "плато". В этот момент происходит интенсивная звуковая эмиссия и возникает излучение электромагнитных волн [6, 14].

Как для чистых металлов, так и для различных их комбинаций на атомном уровне энергия межкластерного взаимодействия определяется ковалентной и ионной связями, а также обменным взаимодействием свободными атомами внутри межкластерных пустот. Последнее реализуется только для металлов. В случае упрочнения металлических конструкций различными интерметаллическими покрытиями, а также металлокерамических и керамических материалов существенный вклад в результирующую энергию связи вносят взаимодействия типа точечный заряд—диполь и диполь—диполь.

Когда такие взаимодействия являются определяющими, то возникает хрупкое разрушение конструкционных материалов. Это обусловлено тем, что энергия связи точечный заряд—диполь обратно пропорциональна квадрату расстояния, а диполь—диполь — обратно пропорциональна кубу расстояния между взаимодействующими частицами. Включение таких типов взаимодействий приводит к значительному росту модуля Юнга, но одновременно и к более быстрому его уменьшению с ростом приложенного напряжения.

Для конденсированного состояния результирующая энергия взаимодействия частиц вещества друг с другом определяется формулой (1), а вблизи равновесного расстояния  $R_0$  результирующая энергия взаимодействия представляется в более простом виде:

$$E_{\rm CB, De3} =$$

$$\begin{cases} \beta_1(|r - R_0|)^2 \text{ при } 0 \le r \le R_0 + \Delta R_{0,1}; \\ \beta_2(|r - R_0|)^2 \text{ при } R_0 + \Delta R_{0,1} \le r \le R_0 + \Delta R_{0,2}. \end{cases}$$
(21)

Здесь  $\Delta R_{0,1}$  и  $\Delta R_{0,2}$  — соответственно расстояния между частицами вещества, до которых реали-

зуется квадратичная зависимость потенциала взаимодействия при коэффициенте пропорциональности  $\beta_1$  и затем  $\beta_2$ , причем  $\beta_1 > \beta_2$ . При воздействии внешнего давления в твердом теле возникают внутренние напряжения. Внутренние напряжения, которые возникают вследствие смещения атомов (молекул) от своего равновесного расстояния, полностью компенсируют внешнее давление. Зная потенциал бинарного взаимодействия, легко определить возникающее внутреннее напряжение, а именно:

$$P = \frac{\operatorname{grad} U(r)}{S_{\Pi \Pi}}, \qquad (22)$$

где U(r) — потенциал взаимодействия;  $S_{\Pi\Pi}$  — площадь частицы, которая участвует во взаимодействии.

В области упругой деформации, где выполняется закон Гука, с учетом равенства (21) и внутренних параметров кристаллической решетки получаем:

$$\frac{|U(r) - U(R_0)|}{|r - R_0|S} = E \frac{|r - R_0|}{R_0}.$$
 (23)

Здесь  $U(R_0) = E_{\text{св. рез}}$  — результирующая энергия связи бинарного взаимодействия, определяемая по (1), (5) и (8).

В случае алюминия при нормальных условиях площадь кластера определяется размерами основного кластера. Тогда  $S_{\rm KR} = 7,07 d_0^2/4 (d_0 - {\rm paccros-}$ ние между атомами внутри основного кластера), а расстояние между кластерами составит  $R_0 = 3d_0$ .

Для большинства керамических материалов в области относительных деформаций  $0 \le \Delta l/l \le 0,05$ потенциал взаимодействия от расстояния между кластерами можно в грубом приближении аппроксимировать квадратичной зависимостью, и тогда в этих пределах деформаций конструкционная керамика должна обладать обратимыми свойствами.

Выражение (23) определяет модуль Юнга через микропараметры кристаллического твердого тела. Выполненные расчеты модуля Юнга для различных металлов, металлокерамики и керамики по (23) совпали с экспериментальными данными [13—20].

Модуль Юнга определяет упругие свойства изотропных материалов в процессе сжатия или растяжения, а коэффициент Пуассона — поперечные изменения изотропных материалов в процессе их сжатия или растяжения. Для металлов коэффициент Пуассона меньше 0,5, для аморфных тел (свинец, каучук) приближается к 0,5, а для некоторых диэлектриков — больше 0,5. Этот экспериментальный факт трудно объяснить с общепринятых позиций, когда предполагается, что в условиях выполнимости закона Гука модуль Юнга и коэффициент Пуассона являются постоянными величинами. Реально как модуль Юнга, так и коэффициент Пуассона не являются величинами постоянными. При односторонней деформации стержня круглого сечения под действием силы F происходит удлинение стержня на  $\Delta l$  и одновременно уменьшение радиуса стержня на  $\Delta r$ . Если предположить, что модуль Юнга не изменяется при растяжении и сжатии стержня, то коэффициент Пуассона

$$\mu = \frac{\Delta r}{r} : \frac{\Delta l}{l} = 0.5.$$
(24)

Полученное отношение не зависит от формы стержня. Отношение деформаций при сжатии и растяжении для однородного изотропного твердого тела свидетельствует о том, что эти деформации существенно отличаются друг от друга. При этом коэффициент Пуассона не должен зависеть от типа вещества. В действительности такая зависимость имеет место, и она определяется изменением модуля Юнга от деформации. Например, в работах [6, 13] для алюминия было показано, что модуль Юнга резко уменьшается при возрастании деформации. В этой связи результирующий коэффициент Пуассона представится следующим образом:

$$\mu_{\rm pe3} = \mu \frac{E_2}{E_1} = 0.5 \frac{E_2}{E_1}.$$
 (25)

Здесь  $E_2$  и  $E_1$  — соответственно модуль Юнга при деформации растяжения и при деформации сжатия. В случае алюминия при растяжении модуль Юнга равен 7,05 · 10<sup>10</sup> Па, а при сжатии модуль Юнга составляет 10,8 · 10<sup>10</sup> Па. В результате коэффициент Пуассона для алюминия составляет ~0,33, а экспериментальное значение 0,32—0,36. Аналогичная ситуация имеет место и для других металлов. Что касается свинца и каучука, для которых коэффициент Пуассона соответственно равен 0,42 и 0,47, то эти вещества обладают хорошими пластическими свойствами, поэтому для таких веществ модуль Юнга не изменяется при возрастании деформации. Вот почему для этих веществ коэффициент Пуассона должен быть близок к 0,5.

Для ионных кристаллов, для которых энергия связи определяется диполь-дипольным взаимодействием, наоборот, модуль Юнга при растяжении значительно больше, чем при сжатии, так как в первом случае связь частиц в кристалле определяется взаимодействием последовательно расположенных диполей, а во втором случае — параллельно расположенных диполей. Энергия связи во втором случае меньше, чем в первом в 2 раза. Энергия диполь-дипольной связи обратно пропорциональна кубу расстояния между взаимодействующими частицами. Поэтому отношение модулей Юнга для таких кристаллов при двукратном отличии деформаций растяжения и сжатия составляет ~3,14. В результате для чисто ионных кристаллов коэффициент Пуассона в соответствии с (25) составит 0,159.

Экспериментальное значение коэффициента Пуассона для чисто ионного кристалла MoSi<sub>2</sub> имеет значение 0,158—0,172 [17]. С ростом температуры отношение модулей Юнга при двукратном отличии линейной деформации уменьшается, поэтому коэффициент Пуассона должен возрастать.

Для керамики нитрида кремния коэффициент Пуассона находится в пределах 0,22—0,27 [19, 20]. В  $\alpha$ -модификации частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> связаны чисто ковалентной связью, а в  $\beta$ -модификации — преимущественно диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому для  $\alpha$ -модификации коэффициент Пуассона должен быть близок в среднем к 0,35, как это имеет место для металлов, а для  $\beta$ -модификации — близок к ионным кристаллам, т. е. составлять 0,159. Например, если в образце  $\alpha$ -модификации содержится 40 %, а  $\beta$ -модификации — 60 %, то для такой керамики нитрида кремния коэффициент Пуассона составит 0,235. Это значение находится в пределах полученных экспериментальных данных.

Стекла обладают только объемной упругостью, а модуль Юнга для таких веществ характеризует всестороннее сжатие. Модуль всестороннего сжатия для оконного стекла составляет 5,6 ГПа, а коэффициент Пуассона равен 2,25. При одностороннем растяжении хаотически расположенные электрические диполи кластерных образований выстраиваются вдоль направления приложенной нагрузки, и в результате этого модуль объемного сжатия переходит в модуль растяжения. Энергия связи определяется диполь-дипольным взаимодействием в направлении растяжения. Дипольный момент для кластера SiO\_2 составляет 1,11 · 10^{-29} Кл · м, а его радиус 0,54 нм. Если предположить, что под действием приложенного напряжения все дипольные электрические моменты расположились вдоль действующей силы, то энергия связи

$$E_{\rm cB} = \frac{2p_{\rm g}^2}{4\pi\epsilon_0 l^3},$$
 (26)

где l — расстояние между взаимодействующими кластерами;  $p_{\mathfrak{H}}$  — дипольный электрический момент.

Из определения модуля Юнга получаем:

$$E = \frac{dE_{\rm CB}}{dl} / S_{\rm KJ} \varepsilon.$$
 (27)

Здесь S<sub>кл</sub> — площадь поперечного сечения кластера.

На основании исходных данных с учетом (26) и (27) имеем:  $E = 2,72 \cdot 10^7 / (\Delta l/l)$ . При  $\Delta l/l = 0,1 \%$  $E = 27,2 \Gamma \Pi a$ .

В соответствии с (25) коэффициент Пуассона для оконного стекла равен 2,43, а экспериментальное значение было получено 2,25.

В работах [23, 24] проведен расчет механических свойств углерода в различных аллотропических состояниях. В результате получено, что фуллерены по своим механическим свойствам не уступают алмазам и даже несколько превосходят алмаз. С ростом деформации модуль Юнга резко падает аналогично тому, как это происходит с металлами [6]. Нанотрубки не уступают механическим свойствам различных керамических и металлокерамических конструкционных материалов. Графит обладает значительными механическими свойствами внутри слоя, а между слоями эти свойства уменьшаются на порядок. Незначительные сдвиговые деформации слоев друг относительно друга приводит к самопроизвольному расслоению графита, что и используется для организации сухого трения.

#### Тепловые свойства твердых тел

В кристаллической решетке при сравнительно малых температурах отдельные атомы не могут колебаться друг относительно друга, так как они достаточно жестко связаны. Колебания совершают друг относительно друга целые комплексы атомов (кластеры), связь между которыми значительно меньше, чем между атомами внутри кластера. Результирующая молярная теплоемкость в бинарном приближении определится так:

$$C_{V,1} = \sum_{i=1}^{4} 3g R_{\Gamma} (T dW_i / dT + W_i) N_{\rm A} / 2(N_i + 1). \quad (28)$$

Здесь 3g — статистический вес с учетом трех степеней свободы колебательного движения независимых кластерных решеток в композиционном материале;  $R_{\Gamma}$  — универсальная газовая постоянная;  $N_{A}$  — число Авогадро;  $N_{i}$  — число парных взаимодействий с *i*-м координационным слоем, число 2 в знаменателе отражает закон равномерного распределения энергии по степеням свободы;  $W_{i}$  вероятность того, что частица вещества связана с кластером и не находится в свободном пространстве, совершая трансляционное движение. Эта вероятность определяется из функции распределения Максвелла—Больцмана по энергиям.

В формуле (28) первый член характеризует поглощение энергии вследствие изменения вероятности возбуждения колебаний при разогреве вещества, а второй член определяет долю поглощенной энергии, которая накапливается вследствие передачи ее другим атомам ближайшего окружения. Первый член в формуле (28) можно трактовать как затраты энергии на возбуждение упругих колебаний, а второй член — как разность энергии, затраченной на разрыв связей между частицами конденсированной среды при изменении температуры на dT. Вблизи абсолютного нуля колебательные степени свободы, обусловленные бинарной связью частиц вещества с частицами второй и первой координационных сфер, полностью заморожены. Теплоемкость в этом случае определяется выражением

$$C_V = 3gR_{\rm r} \frac{dW_3}{dT} T \frac{N_3}{2(N_3 + 1)}.$$
 (29)

Здесь  $W_3$  — вероятность возбуждения коллективных упругих колебаний решеточных кластерных структур друг относительно друга и только в одном направлении, т. е. с одной степенью свободы.

Коэффициент упругости коллективных колебаний вблизи нулевой температуры определяется двойной энергией связи основного кластера с частицами третьей координационной сферы и сдвиговой деформацией основного кластера относительно атомов второй координационной сферы. До температуры T = 1 К сдвиговой деформацией можно пренебречь и при определении  $W_3$  в формуле (29) учитывать энергию связи основного кластера только с частицами третьей координационной сферы. Число кластеров, которые вовлекаются в колебания, определяется только ближайшим окружением. Для ГЦК-структуры это восемь кластеров, а для ОЦК-структуры — десять кластеров.

Энергия связи вблизи абсолютного нуля (до одного градуса) определяется преимущественно взаимодействием основного кластера с атомами третьей координационной сферы. С ростом температуры выше одного градуса следует учитывать сдвиговую деформацию. Теплоемкость вблизи абсолютного нуля возрастает достаточно быстро. В некоторой области температур можно этот рост аппроксимировать дебаевским  $T^3$ -законом, который обусловлен резким изменением вероятности возбуждения коллективных колебаний в кристалле в соответствии с распределением Максвелла— Больцмана.

При высоких температурах необходимо учитывать расход энергии не только на возбуждение упругих колебаний, но и на разрыв связей межкластерного взаимодействия и атомов внутри кластера. Для всех веществ по мере увеличения интервала усреднения по температуре теплоемкость резко падает и существенным образом не изменяется с температурой. Только вблизи температуры плавления возникает резкий скачок. В этой точке происходит переход от упорядоченной структуры к неупорядоченной и реализуется знаменитая λ-точка. Энергия связи с повышением температуры уменьшается незначительно и почти по линейному закону, а теплоемкость заметно растет. В нормальных условиях расчетное значение теплоемкости практически совпадает с экспериментальными данными.

#### Эмиссионные свойства наноматериалов

В процессе кинематического трения и обработки резанием происходит непрерывное изменение энергии атомных и молекулярных взаимодействий. При этом возникает целый комплекс взаимосвязанных физико-химических явлений: тепловых, сорбционных, электрических и др. [21, 22]. Во всех этих явлениях работа выхода электрона является наиболее емкой характеристикой физикохимической активности трущихся поверхностей. От разности работ выхода соприкасающихся металлов зависит напряженность контактных электрических полей, обеспечивающих значительную адгезию и, следовательно, электростатическую компоненту трения.

В конденсированной среде электрон находится в потенциальной яме, глубина которой отсчитывается от границы ионизации до положения уровня Ферми валентной зоны. Потенциальные ямы, в которых находятся электроны, для разных веществ заметно отличаются друг от друга. Ранее считали, что работа выхода электрона определяется работой по преодолению двойного электрического слоя и сил зеркального взаимодействия. При этом полагали, что работа по преодолению двойного электрического слоя составляет ~1 эВ. Однако механизм образования двойного электрического слоя вследствие выхода свободных электронов с поверхности конденсированного вещества не реализуется. На самом деле речь идет о преодолении электроном глубины потенциальной ямы, в которой он находится на уровне Ферми. Это тот добавок, который необходимо учитывать в силах зеркального взаимодействия. Кроме того и, пожалуй, самое основное, — не учитывалось, что электрон, который покидает поверхность, является свободным.

Внутри конденсированной среды электроны не свободные, и это совершенно другие электроны. Они не могут покинуть поверхность, так как обладают спином и жестко связаны со своим силовым центром. Свободные электроны спином не обладают. Но только свободные электроны способны своим электрическим полем поляризовать поверхностный слой атомов в кластерных образованиях. Связанные электроны не могут выйти за пределы поверхности и оторваться от своих силовых центров. Тем не менее, они покидают поверхность. Следовательно, они в какой-то момент могут обладать свойствами свободного электрона. Действительно, в процессе обмена валентными электронами происходит переход от одной частицы к другой, и при этом спин электрона изменяет свой момент на противоположное значение. В этот момент валентный электрон проходит через состояние свободного электрона. Вероятность такого перехода определяется интегралом перекрытия.

По мере удаления от поверхности свободный электрон поляризует каждый атом поверхностного слоя. Поэтому на небольших удалениях от поверхности происходит зеркальное взаимодействие не со всей поверхностью, а с отдельными атомами кристаллической решетки. Только на достаточно большом удалении от поверхности возникают силы "зеркального взаимодействия".

Совпадение расчетных значений с экспериментальными данными, полученными фотоэлектронным и термоэлектронным методами, вполне удовлетворительное. По разработанной методике был проведен расчет работы выхода для поверхности {100} стронция в зависимости от температуры без учета температурного расширения. Оказалось, что работа выхода в этом случае не изменяется с температурой. Отсюда следует, что работа выхода зависит от температуры преимущественно вследствие теплового расширения твердых тел.

Ионные кристаллы — это в основном нитриды, оксиды, хлориды и др., которые обладают большим встроенным электрическим моментом и являются хорошими диэлектриками. Работа выхода для таких веществ должна быть значительной. Выполненные конкретные измерения дают большой разброс по полученным результатам. Экспериментальные измерения термоэлектронным и фотоэлектронным методами проведены в различных условиях их применения. Если проанализировать условия, в которых выполнялись измерения указанными методами, то их можно систематизировать в следующем порядке:

- вещество содержит примеси;
- измерения проведены в сильных электрических полях;
- проведена активация в потоке другого вещества, обладающего металлическими свойствами;
- тонкие пленки нанесены на металлический керн;
- тонкие пленки экспонированы в среде кислорода или азота.

Каждый из указанных способов измерений вносит свои коррективы в полученный результат. Следует иметь в виду, что в ионном кристалле валентные электроны связаны с остовом кристаллической решетки, а в остове — конкретно со своей молекулой. Энергия ионизации дипольных молекул составляет 5-10 эВ. Это значительная энергия связи. Чтобы валентные электроны перевести в разряд свободных, следует выполнить сравнительно большую работу. Если при этом учесть, что необходимо затратить еще работу по преодолению сил связи со знакопеременной поверхностью, то работа выхода с поверхностей ионных кристаллов должна быть значительной. Реально получают довольно низкие значения работ выхода с поверхностей ионных кристаллов. Это обусловлено тем, что свободные электроны поставляются в тело ионного кристалла независимым источником.

В частности, наличие примесей, которые взаимодействуют с дипольными молекулами адгезионными силами, приводит их к самопроизвольной ионизации, и эти примеси в тело ионного кристалла поставляют свободные электроны. На это работа не тратится.

Наличие внешних электрических полей приводит к автоионизации валентных электронов на отрицательном полюсе электрического диполя. Поэтому измерения работы выхода осуществляются в этом случае уже для свободных электронов.

Когда проводят активацию, то на границах раздела возникают двойные электрические слои, которые выполняют роль положительно заряженной сетки, и вследствие этого в тело ионного кристалла поставляют свободные электроны без затраты внешней работы.

Аналогичная ситуация возникает на границе раздела между керном и основным ионным кристаллом, а также при самопроизвольном росте оксидных слоев на основном материале, который является хорошим проводником и выполняет роль керна.

Наиболее вероятная ситуация для свободного электрона реализуется при проведении активации в потоке другого вещества, обладающего металлическими свойствами. Для этого случая получено хорошее совпадение с опытными данными, когда вещество нанесено на металлический керн, который поставляет свободные электроны в тело ионного кристалла. Эта ситуация используется при создании термоэлектронных катодов.

Разработанная теоретическая модель расчета работы выхода с учетом кластерного строения материалов позволила не только правильно получить эту величину для многих веществ, но и установить причину возникновения большого разброса экспериментальных данных, полученных различными исследователями. Различия эти обусловлены условиями, в которых проводился эксперимент.

#### Аллотропические изменения в наноматериалах. Фуллерены, нанотрубки, алмазы

Область применения веществ IV подгруппы таблицы Менделеева — углерода, кремния, германия, олова — весьма многообразная. Особая значимость в этом отношении принадлежит углероду. Области применения углерода:

- организация сухого трения;
- использование фенольного графита в качестве теплозащитного покрытия в спускаемых аппаратах искусственных спутников Земли;
- металл-фуллеренов в качестве сорбционных датчиков, покрытий с низким коэффициентом трения, тензорезистивных датчиков, в медицине, в измерительной технике и др.;
- нанотрубок в энергетике для улучшения характеристик источников энергии;

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 -

 алмазов — в машиностроении в качестве абразивного и режущего инструмента.

В каждом конкретном случае используется разнообразное аллотропическое изменение углерода.

Экспериментально хорошо изучены кристаллографические структуры при аллотропическом изменении различных веществ и физико-химические свойства таких структур. Но при этом отсутствуют адекватные модели, которые бы позволили правильно обосновывать технологию получения того или иного вещества в заданном структурном состоянии. Были попытки сформировать такие модели путем применения одночастичной квантовой теории твердого тела и молекулярной динамики. Однако ни первая, ни вторая теории не позволили получить однозначных решений. Это обусловлено тем, что одночастичная квантовая теория твердого тела неверна в своей постановке задачи, а вторая теория — чисто эмпирическая, так как в основе ее используется эмпирический потенциал Леннарда—Джонса [6].

Аллотропические изменения трактуются как фазовый переход второго рода. Такой подход позволил правильно обосновать условия, в которых происходит такой переход в металлах [25]. Применительно к веществам IV подгруппы таблицы Менделеева не ясно, почему происходит трансформация одной структуры в другую под влиянием изменения внешних воздействующих факторов и когда в каких условиях формируется та или иная структура. Переход одной структуры в другую при изменении внешних физико-химических факторов происходит путем применения сложных технологий.

С учетом наличия в атомах сравнительно большого встроенного дипольного электрического момента вследствие гибридизации состояний валентных электронов уточнена структура и проведен расчет энергии связи молекул  $C_2$ ,  $Si_2$ ,  $Ge_2$  и  $Sn_2$ . Ковалентная связь рассчитывалась по формуле (1). Доля ионной связи определялась по формуле (5). Каждый валентный электрон взаимодействует со встроенным электрическим диполем противоположного атома. Этот вид взаимодействия оценивался по формуле (7). Диполь-дипольное взаимодействие определялось с учетом структуры конденсированной фазы по формуле (9).

Так как расстояние между ядрами во всех рассмотренных молекулах достаточно малое, то ковалентная связь совместно с долей ионной связи реализуются значительные. При этом во всех молекулах возникает только  $\sigma$ -связь. Обменное взаимодействие для молекулы С<sub>2</sub> обладает максимальным значением, когда деформированные орбиты валентных электронов располагаются вдоль линии связи взаимно противоположно, т. е. своими отрицательными зарядами друг против друга. Энергия диполь-дипольного взаимодействия при таком расположении диполей положительная, и должна ослаблять ковалентную и ионную энергии связи. В этом случае электрон-дипольное взаимодействие также ослабляет результирующую энергию связи. Для остальных молекул встроенные электрические диполи располагаются друг за другом. В этом случае электрон-дипольные взаимодействия взаимно компенсируются, а диполь-дипольное взаимодействие упрочняет ковалентную и ионную связи. Результирующая энергия связи соответствует энергии диссоциации. Совпадение расчетных значений с экспериментальными данными в пределах ошибок измерений и расчетов свидетельствует о правильности предложенной физической модели образования рассмотренных двухатомных молекул.

Углерод представляет особый интерес, так как обладает широким спектром аллотропических превращений. Поэтому на примере выясним причину возникновения аллотропических превращений, которые свойственны не только углероду, но и другим чистым и композиционным веществам.

Молекула С3 образуется вследствие взаимодействия атома углерода с молекулой С2. Взаимодействие атома углерода с молекулой С2 приводит к обобщению всех трех атомов в единую молекулу С3. При этом молекула С2 деформируется так, что расстояние между атомами в этой молекуле возрастает от 0,1242 до 0,154 нм. На это тратится работа, равная 1,787 эВ. Поэтому в результирующей энергии связи атома углерода с молекулой С2 это значение работы учитывается как положительная величина, т. е. приводит к ее ослаблению. Так как происходит существенная деформация молекулы С2, то это неизбежно сказывается на расположении электрических диполей исходных атомов. Учет всех возможных типов взаимодействий в системе С2-С позволил установить, что общая энергия разрыва связи C<sub>2</sub>—C составляет 6,383 эВ. Энергия ионизации молекулы C<sub>3</sub> составляет 11,5 эВ, а средний ее радиус 0,1584 нм.

Расположение молекул С2 относительно друг друга в системе С2-С2 приводит к их растяжению. Расстояние между атомами внутри молекулы возрастает с 0,1242 до 0,1415 нм. На это тратится работа, равная 2,017 эВ. Результирующая энергия связи молекул С<sub>2</sub> в плоском слое равна 1,855 эВ. Энергия связи при этом формируется преимущественно диполь-дипольным взаимодействием. Расстояние между слоями составляет 0,335 нм. Если подслой размещается со сдвигом так, что молекулы С2 находятся по центру шестиугольника, то результирующая энергия связи будет положительной и составит 0,182 эВ. Если же сместить подслой вправо или влево от центра шестиугольника, то энергия связи уже составит -0,290 эВ. Получается, что даже незначительные сдвиговые деформации приводят к самопроизвольному расслоению такого материала. Таким свойством обладает графит. Следовательно, взаимодействие молекул C<sub>2</sub>—C<sub>2</sub> формирует графит и уголь.

Уголь обладает нитевидной структурой. Энергия связи молекул  $C_2$  между собой в этом аллотропическом состоянии составляет ~2,3 эВ, а между нитями определяется только ковалентной связью и обладает значением ~1,21 эВ.

При взаимодействии атомов углерода с молекулой  $C_3$  происходит постепенное наращивание вокруг молекулы  $C_3$  атомов углерода, при этом образуется замкнутая конфигурация из 5, 8, 34 и т. д. устойчивых кластерных конфигураций. Когда в молекуле  $C_3$  сверху и снизу располагается атом углерода, то возникает устойчивая конфигурация из пяти атомов. Энергия связи атома углерода с молекулой  $C_3$  составит 4,597 эВ.

Когда формируется кластер из восьми атомов, то минимальная энергия связи следующего слоя атомов углерода с исходным кластером составляет 4,760 эВ. Энергии связи атомов углерода непосредственно с молекулой С3 не отличаются друг от друга в зависимости от их расположения в различных слоях относительно молекулы С3. Так как энергия связи атомов углерода с молекулой С3 весьма значительная, то происходит обобщение валентных электронов и возникает кластер с числом частиц, определяемых числом Фибоначчи. Последующие атомы углерода взаимодействуют с кластером, размер которого значительно возрос. Поэтому ковалентной и ионной связями можно пренебречь и рассматривать только взаимодействие электрондиполь и диполь-дипольное. Каждый атом углерода своими диполями взаимодействует одновременно с тремя атомами углерода, расстояние между которыми 0,154 нм. Результирующая энергия связи для каждого атома углерода последующего координационного слоя составляет ~4,15 эВ.

Итак, энергия связи атомов углерода независимо от того, в каком слое они находятся, составляет более 4 эВ на атом. Каждый полностью заполненный слой представляет собой макромолекулу с обобщением валентных электронов. Образующиеся таким образом частицы получили название фуллерены. Это достаточно прочные образования кластерных макромолекул.

Наличие в центре кластерного образования молекулы  $C_3$  приводит к возникновению отростков из молекул  $C_2$ , которые взаимно отталкиваются друг от друга. Дальнейший их рост приводит к замкнутой структуре, внутри которой образуется пустота. Размер пустот может составлять десятки нанометров. Наращивание слоев приводит к формированию нанотрубок.

Молекулы  $C_3$  в структурном взаимодействии  $C_3-C_3$  располагаются снизу и сверху относительно каждого слоя и образуют свою кубическую структуру, которая сдвинута относительно исходной структуры на половину ее грани. Возникает алмазная структура. Энергия связи преимущественно определяется диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому алмазная структура углерода обладает хрупким разрушением.

Таким образом, в атоме углерода вследствие гибридизации s и p состояний возникает встроенный дипольный электрический момент. При образовании молекулы С2 встроенные электрические моменты направлены взаимно противоположно, ослабляя ковалентную связь и долю ионной связи. Энергия разрыва связи С2-С определяется всеми возможными типами взаимодействия и составляет 6,38 эВ. Взаимодействие молекул С2-С2 в слое и между слоями определяется ковалентной связью и диполь-дипольным взаимодействием, но между слоями возникает неустойчивое равновесие, что и определяет структуру графита. Уголь представляет собой нитевидную структуру, которая определяется взаимодействием С2-С2, сдвинутых относительно друг друга на размер атома углерода. Взаимодействие С3-С определяет структуру фуллеренов, взаимодействие С<sub>3</sub>-С<sub>2</sub> - структуру нанотрубок и, наконец, взаимодействие С3-С3 структуру алмаза. Наличие встроенного электрического момента в молекулах  $Si_2$ ,  $Ge_2$  и  $Sn_2$  обусловливает их кубическую структуру, а при высоких температурах переходит в тетрагональную. Характер взаимодействия частиц в различных структурах позволяет правильно сформулировать необходимые условия, которые следует учитывать в технологии получения таких конструкционных материалов.

#### Водородная обработка материалов

При водородной обработке материалов внедрение водорода происходит по местам спайности, а внутри монокристалла — по лучам, т. е. по щелевидным межкластерным пустотам. Попадая по щелевидным межкластерным пустотам в сфероидальные пустоты, молекулы водорода взаимодействуют в парогазовой фазе со свободными атомами основного материала. Кроме этого, вследствие каталитической диссоциации молекул водорода происходит также взаимодействие атомов водорода с основой исходного материала. В случае металлов взаимодействие атомов водорода с основой приводит к образованию гидридов.

Во всех сфероидальных и щелевидных пустотах ГЦК- и ОЦК-структур содержатся атомы основного металла. Когда водород попадает в межкластерные пустоты, то он находится в потенциальной яме с жесткими стенками. При этом происходит обмен энергией. Реакция образования гидридов в сфероидальном объеме протекает практически мгновенно по мере появления там молекулы водорода. Такая ситуация реализуется для всех металлов.

По мере появления в межкластерных пустотах гидрида металла и атома водорода вследствие обменного взаимодействия происходит увеличение энергии связи на один кластер внутри металла. Наибольший процент увеличения энергии связи на один кластер реализуется для алюминия и наименьший — для циркония.

Количество массы водорода, которое необходимо ввести в тот или иной металл, чтобы реализовать максимальное увеличение энергии связи, а следовательно, и его прочность составит

$$K = \frac{2m_0}{\rho(2r_0)^3},$$
 (30)

где  $m_0$  — масса одной атомной единицы массы;  $\rho$  — плотность металла, в который вводится водород;  $R_0$  — радиус металлического кластера.

Когда происходит полное заполнение сфероидальных пустот малого размера водородом, модуль Юнга при деформации в 1 % составляет для алюминия 134 МПа и для циркония 338 МПа, а для чистых кристаллов алюминия и циркония соответственно имеет значения 89 и 317 МПа. Дальнейшее увеличение массы внедренного водорода приводит к каталитической диссоциации вводимого водорода и образованию молекул гидрида внутри основного металла.

Поверхностный катализ молекул водорода с образованием молекул гидрида металла в межкластерных пустотах приводит к значительному уменьшению прочностных свойств исходного материала. Поэтому в начале наводораживания происходит увеличение прочностных свойств металла, а затем его уменьшение [26—29]. Полученные результаты расчетов по росту прочности металлов с полным наводораживанием согласуются с опытными данными [28, 29].

Наибольшему разрушению при водородной коррозии подвержены алюминий и хром. Железо и палладий также разрушаются, но значительно медленнее. Никель, титан, кобальт и цирконий практически не поддаются водородной коррозии в нормальных условиях. При небольшом разогреве они также подвержены интенсивной водородной коррозии. Например, цирконий при термоциклировании в атмосфере водорода при температуре 1136 К ( $\alpha \rightarrow \beta$ -переход) подвергался сильной водородной коррозии [26]. При температуре  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода время образования монослоя гидрида циркония на поверхности кластеров циркония составляет 7,86 мкс, т. е. практически монослой гидрида циркония образования.



Рис. 1. Потенциал взаимодействия атома водорода с атомом: 1 — алюминия и 2 — циркония

перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  металлическая составляющая циркония практически полностью исчезает [26].

Энергия связи молекул гидрида металлов обусловлена ковалентной и ионной связями. Потенциал взаимодействия в этом случае определяется по формулам (1)-(5). В качестве примера на рис. 1 приведены распределения потенциала взаимодействия в зависимости от межъядерного расстояния для алюминия и циркония. Такой сложный потенциал взаимодействия обусловлен тем, что происходит смена отрицательного значения потенциала взаимодействия на положительное его значение на различных удалениях ядер в молекуле гидрида металла для разной кратности ионизации атомов металла. Максимальное значение энергии связи реализуется для алюминия, железа, кобальта и палладия, когда происходит смена знака потенциала взаимодействия при взаимодействии атома водорода с атомом металла первой кратности ионизации. Для никеля, титана, хрома и циркония максимальная энергия связи возникает, когда смена знака потенциала взаимодействия происходит при взаимодействии атома водорода с первой и третьей кратностью ионизации атома металла. По максимальному значению энергии связи устанавливалось межъядерное расстояние в молекуле гидрида металла. Полученные значения энергии диссоциации и энергии активации при диффузии водорода внутрь металла для хрома 3,17 эВ и 0,699 эВ полностью совпадают с данными работы [29], в которой соответственно приведены значения 3,2 эВ и (0,6-0,8)  $\ni$ B.

Рассмотрим на примере циркония, как меняется модуль Юнга при образовании гидрида циркония в монокристалле циркония. Гидрид циркония обладает большим дипольным электрическим моментом. Поэтому такие молекулы формируют ионный кристалл простой кубической структуры. Размер ребра куба гидрида циркония составит 0,4293 нм. Для такого куба энергия связи определяется пре-имущественно диполь-дипольным взаимодействием и равна 1,505 эВ. Модуль Юнга для монокри-





1 — монокристалл гидрида циркония; 2 — монокристалл гидрида циркония с мостиками связи в шелевидных пустотах; 3 — наводораживание незначительное; 4 — образование монослоя гидрида циркония

сталла гидрида циркония в зависимости от деформации приведен на рис. 2. В щелевидных пустотах между противоположными кластерами образуются

мостики связи из молекул гидрида циркония<sup>1</sup>. Энергия связи между молекулами гидрида циркония в этом случае составит 0,231 эВ, а модуль Юнга уменьшается почти на порядок по сравнению с чистым кристаллом гидрида циркония 2 (рис. 2). Если наводораживание незначительное и происходит только образование гидрида циркония в малых сфероидальных пустотах, то модуль Юнга уменьшается почти в 3 раза по сравнению с полным заполнением щелевидных пустот молекулами гидрида металла 3, а для чистого кристалла уменьшается незначительно относительно слабого наводораживания циркония. При образовании монослоя гидрида металла в щелевидных пустотах до образования мостиков связи модуль Юнга резко падает по сравнению со слабым наводораживанием и даже по сравнению с чистым металлом 4. Это достаточно известный экспериментальный факт.

Таким образом, слабое наводораживание несколько увеличивает энергию связи на один кластер, затем по мере покрытия монослоем гидрида металла внутри щелевидных пустот энергия связи резко падает, а по мере образования мостиков постепенно возрастает в щелевидных пустотах. Дальнейшее наводораживание приводит к полному разрушению металла с образованием порошкообразного гидрида металла вследствие возрастания размера кластеров кубической структуры ионного кристалла. При образовании мостиков связи в щелевидных пустотах энергия связи определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием, которое обратно пропорционально кубу расстояния между взаимодействующими частицами. Поэтому разрушение таких конструкционных материалов должно быть достаточно хрупким.

Выполненные теоретические расчеты взаимодействия водорода с металлами с образованием гидридов позволили не только выяснить структуру молекул гидридов различных металлов, но и обосновать, почему происходит уменьшение прочностных свойств металлов и начинает преобладать хрупкое разрушение.

#### Взрывные технологии в строительстве

Взрывные технологии широко используются в шахтном и подземном строительстве [31]. Применяются взрывные технологии при прокладке стволов и тоннелей, а также для упрочнения получаемых стволов и тоннелей путем использования набрызгбетонной крепи взрывным способом [32]. Применение взрывных работ в строительстве шахт и тоннелей остро ставит задачу компьютерного моделирования взрывных строительных технологий. Что касается взрывной технологии набрызгбетонной крепи, то первая достаточно удачная попытка научного обоснования такой технологии с хорошим экспериментальным подтверждением была осуществлена в работах [33—35].

Самые распространенные сложные горные породы (гранит, гнейсы) содержат кристаллы кварца, полевого шпата и слюды. В состав полевых шпатов кроме оксида кремния и алюминия входят еще и оксиды калия, натрия и кальция. Обычный полевой шпат содержит оксид калия  $(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$  и известен под названием ортоклаз. Ортоклаз, разлагаясь под воздействием воды, превращается в алюмосиликат, известный под названием каолин,  $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O)$ . Чистый каолин встречается сравнительно редко и содержится в связанном состоянии в горных породах и в различных глинах, составляя их основу. Чтобы определить механические свойства различных глин и горных пород, необходимо выяснить структуру каждой из молекул, входящих в каолин, какие они образуют кластерные структуры и как эти кластерные структуры взаимодействуют друг с другом.

Образование молекулы  $Al_2O_3$  обусловлено взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами AlO. Результирующая энергия связи частиц в молекуле  $Al_2O_3$  определяется диполь-дипольным взаимодействием и ковалентной связью между радикалами AlO, а также взаимодействием атома кислорода с двумя радикалами AlO ковалентной и долей ионной связями. Энергия диполь-дипольного взаимодействия между радикалами AlO будет наибольшей, когда электрические диполи этих молекул расположатся последовательно друг за другом.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Образование мостиков связи в щелевидных пустотах описано в работе [30].

Молекулы глинозема, обладая большим значением электрического дипольного момента, в конденсированном состоянии образуют различные конфигурации. Известны три модификации кристаллического состояния глинозема:

- α-, β- и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> это кристалл корунда;
- β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой тригональную систему, которая практического интереса не представляет, так как она разрушается при сравнительно низких температурах;
- γ-модификация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает кубической структурой и при температуре 1070 К превращается в α-модификацию.

Межкластерное взаимодействие  $\alpha$ -модификации глинозема в горизонтальной плоскости составляет 0,673 эВ, а в вертикальном направлении — 0,307 эВ. Средняя энергия связи кластеров в решеточной структуре составляет 3,306 эВ. Межкластерное взаимодействие превосходит межмолекулярное внутри кластера. Это приводит к тому, что с ростом температуры распадаются вначале кластеры, а затем места спайности между кластерами. Например, по мере повышения температуры кластерная решеточная структура, сформированная в  $\gamma$ -модификации, остается, а происходит перестройка структуры кластера в  $\alpha$ -модификацию.

В молекуле SiO<sub>2</sub> взаимодействие атома кислорода с радикалом SiO определяется ковалентной и ионной связями. В зависимости от взаимного расположения электрических дипольных моментов молекул SiO<sub>2</sub> кремнезем может пребывать в α- и β-состояниях. В α-состоянии кремнезем представляет собой кварц. В природе кристаллы кварца встречаются редко. Преимущественно в природе существует кремнеземное стекло (кварцевый песок) в виде β-состояния, которое представляет собой гексагональную структуру. Такая структура распадается при температуре 1470 °С и угле между связями атомов кислорода 138°. Отсюда следует, что по мере остывания планеты Земля вначале формировался кремнезем, а затем глинозем в α-модификациях. После того как сформировалась кластерная структура кремнезема, внутри межкластерных пустот возникают кластеры глинозема, так как пористая структура кремнезема полностью заполнена отдельными молекулами глинозема.

Молекулярные кластеры представляют собой макромолекулы, в которых ковалентная и ионная связи между ними пренебрежимо малы вследствие их больших размеров. Поэтому для большинства веществ со значительным встроенным дипольным электрическим моментом связь между кластерами определяется в основном электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействием с формированием ионного кристалла.

Кристаллический кварц (α-SiO<sub>2</sub>) формируется межкластерным взаимодействием, как это происходит в ионном кристалле. Бинарная связь в горизонтальном направлении составляет 0,355 эВ, а в вертикальном направлении 0.879 эВ. В результате кластерная решеточная структура в горизонтальном направлении будет распадаться при температуре 1100 °C, а в вертикальном направлении при температуре 3100 °C. Межкластерные пустоты также столбообразные, но представляют собой чередующиеся ромбоэдрические пирамиды размером у основания 0,708 нм с усеченными вершинами размером 0,426 нм. Если заполнить такие столбообразные пустоты другими атомами, молекулами или кластерами, то кремнеземное стекло резко улучшит свои механические свойства.

При заполнении пустот кремнезема кластерами глинозема соотношение молекул этих веществ составляет 0,5, т. е. на две молекулы кремнезема приходится одна молекула глинозема. Кластер глинозема, находясь в межкластерной пустоте кремнезема, одновременно взаимодействует с восемью кластерами этого вещества. Исходя из решеточной кластерной структуры кремнезема, диполь-дипольное взаимодействие взаимно компенсируется, а ионная связь и связь электрон-диполь вносят вклад в результирующую энергию связи в кластерную решеточную структуру кварцевого стекла.

Взаимодействие кластера  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кластерной решеточной структурой  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> обусловлено тем, что валентный электрон кластера  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взаимодействует с диполем молекулы  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, а кластер  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> — с диполем молекулы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В обоих случаях результирующая энергия связи формируется шестнадцатью парами.

Потенциал бинарного взаимодействия между кластерами глинозема в кластерной решеточной структуре кремнезема представляется в виде

$$U(R) = \frac{ep_{3}}{4\pi\varepsilon_{0}(R+R_{1})^{2}} + \frac{2p_{3}^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}(R+R_{2})^{3}},$$
 (31)

где  $R_1$  и  $R_2$  — расстояние между кластером и молекулой и между молекулами внутри кластера соответственно;  $p_3$  — дипольный электрический момент молекулы  $Al_2O_3$ ; e — заряд электрона; R — расстояние между кластерами в процессе деформации.

Потенциал, определяемый по формуле (31), соответствует расстоянию, большему равновесного. Потенциал меньше равновесного расстояния следует аппроксимировать формулой Морза с учетом того, что потенциал вида (31) на равновесном расстоянии должен сшиваться с формулой Морза. Тогда

$$U(R) = D_e [1 - \exp(-\beta(R - R_0))]^2 - D_e.$$
 (32)

Здесь  $\beta = 2\pi v_e \sqrt{\frac{M}{2D_e}}$ ; и в свою очередь  $v_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$  — основная частота колебания кластера,  $k = \frac{\text{grad } U(R)}{R-R_0}$  — коэффициент упругости, а M — масса кластера;  $D_e$  — энергия диссоциации на со-

ставляющие сложной молекулы. При относительной деформации растяжения ∆*l*/*l*, равной 1,2, гранитные породы полностью разрушаются.

Для правой ветви результирующего потенциала бинарного взаимодействия кластеров  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модуль Юнга определяется по формуле (31). В горизонтальном направлении он составляет ~2,2 · 10<sup>10</sup> Па, а в вертикальном направлении ~3,76 · 10<sup>9</sup> Па. Полученные значения модуля Юнга относятся к сжатию. Относительная деформация, которой соответствует энергия связи, равная энергии колебательного движения в нормальных условиях, равна 4,65 · 10<sup>-4</sup>. На основании закона Гука давление, при котором произойдет разрыв бинарной связи между кластерами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе сжатия, определяется формулой

$$P_{\rm Kp} = E \frac{\Delta l}{l}.$$
 (33)

В результате в горизонтальном направлении критическое давление составляет  $1,02 \cdot 10^7$  Па, а в вертикальном направлении —  $1,75 \cdot 10^6$  Па. Если подействовать на горную породу давлением, большим критического, то порода будет разрушена. Давления, большие критического  $1,75 \cdot 10^6$  Па, получают путем подрыва взрывчатого вещества (BB).

Конкретно аммонал скальный № 1 прессованный обладает плотностью  $\rho = 1430...1580 \text{ кг/м}^3$  и теплотой взрыва  $Q = 5.4 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ . Масса одного патрона m = 0.4 кг. При взрыве такого BB реализуется давление  $P \sim 8 \cdot 10^9$  Па.

Это давление взрыва превосходит критическое. Значит, в процессе подрыва такого BB скальные породы должны разрушаться. Для определения массы скальной породы, которая будет полностью разрушена одним пиропатроном, воспользуемся законом сохранения энергии. Тогда объем глины, который будет выброшен при взрыве пиропатрона, составит 2,62 м<sup>3</sup>, а радиус полного разрушения — 0,85 м. Оптимальная глубина закладки заряда ~0,45 м, а глубина выемки грунта в обоих случаях составит ~1,13 м.

Если проходка ствола происходит под водой, то гидростатическим давлением водяного столба можно пренебречь, а в процессе деформации горных пород или твердых глин происходит быстрое заполнение молекулами воды освободившегося межкластерного пространства. Связь между кластерами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет происходить уже через молекулу воды. Энергия связи ослабляется. В горизонтальном направлении составит 0,032 эВ, а в вертикальном направлении — 0,047 эВ. Тогда, если пренебречь размерами молекулы воды, число кластеров глинозема, связь между которыми будет разрушена, составит ~2 · 4,78 · 10<sup>26</sup> = 9,56 · 10<sup>26</sup>. Такое число кластеров  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> занимает объем 7,4 м<sup>3</sup>. Радиус выемки горной породы составит ~1,2 м. Оптимальная глубина залегания пиропатрона ~0,8 м.

Для глины под водой объем выемки грунта возрастает до 15 м<sup>3</sup>, радиус выемки ~1,5 м, а оптимальная глубина закладки пиропатрона ~1,0 м.

Полученные теоретические оценки выемки грунта взрывным методом в пределах ошибок введения исходных данных и выполняемого расчета достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Разработанная модель взрывной технологии проходки шахтных стволов и тоннелей позволяет осуществить компьютерное моделирование в различных условиях проведения взрывных работ.

#### Электрические свойства наноматериалов

Электрические свойства всех четырех агрегатных состояний вещества определяются такими характеристиками, как диэлектрическая проницаемость и удельное сопротивление среды. Диэлектрическая проницаемость среды характеризует поведение веществ в статических электрических полях, а удельное сопротивление — это динамическая характеристика электрических свойств вещества. Очевидно, что эти характеристики взаимно увязаны друг с другом. Чтобы понять такую связь, необходимо иначе представлять распространение электрического тока вдоль проводников.

Из уравнений Максвелла следует вывод о том, что электромагнитные волны переносят энергию. Плотность потока энергии, переносимой электромагнитной волной, определяется вектором Умова—Пойнтинга. При распространении электромагнитной волны вдоль проводника электрическое поле у поверхности проводника имеет тангенциальную и нормальную составляющие. Тогда вектор Умова—Пойнтинга приобретает вид

$$P = [E_{\tau}H] + [E_{n}H], \qquad (34)$$

где  $E_{\tau}$  и  $E_n$  — составляющие напряженности электрического поля вдоль проводника и нормально к его поверхности; H — напряженность магнитного поля.

Первое слагаемое описывает закон Джоуля— Ленца и закон Ома, а второе слагаемое ответственно за перенос энергии электромагнитного поля вдоль проводника [22]. Вследствие этого электрический ток в проводниках следует рассматривать не как движение свободных электрических зарядов, а как распространение электромагнитных волн вдоль проводника. При этом проводник представляет собой волновод, внутри которого распространяется электромагнитная волна без существенного ослабления, а вне проводника быстро затухает вследствие включения волнового сопротивления вакуума.

Так как напряженность магнитного поля, являющаяся динамической характеристикой распространения электромагнитной волны, определяется линейно через силу электрического тока, то это по существу одна и та же величина, но исторически названа в одном случае силой электрического тока, а в другом случае — напряженностью магнитного поля. Как одна, так и другая величина определяются через взаимодействие магнитных полей.

Диэлектрическая проницаемость среды вводится для описания поведения электрических полей в различных веществах. Для описания электрических и магнитных полей в единой системе А. Зоммерфельд ввел понятие абсолютной и относительной диэлектрической проницаемости среды. Для вакуума относительная проницаемость среды равна единице, а относительно вакуума рассматривается относительная проницаемость среды. Под действием внешнего электрического поля в каждом веществе происходит смещение внутренних электрических зарядов, которое характеризуется вектором электрического смещения.

Для определения относительной диэлектрической проницаемости среды необходимо знать диэлектрическую восприимчивость, которая определяет поляризационные свойства среды.

Под влиянием внешнего электрического поля происходит поляризация кластеров. Сила взаимодействия внешнего поля с валентным электроном кластера должна быть скомпенсирована изменением внутренних сил связи валентного электрона с эффективным зарядом кластера. Тогда

$$eE_{9} = \frac{Z^{*}e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}r_{_{\rm KJ}}^{2}} - \frac{Z^{*}e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}(r_{_{\rm KJ}} + \Delta r_{_{\rm KJ}}W_{_{3}})^{2}}.$$
 (35)

Здесь Z\* — эффективный заряд кластера; e — заряд электрона;  $r_{\rm KЛ}$  — радиус кластера;  $W_3$  — вероятность того, что валентный электрон при смещении на  $\Delta r_{\rm KЛ}$  заполнит данное энергетическое состояние;  $E_3$  — напряженность электрического поля.

После несложных преобразований и пренебрегая малыми величинами второго порядка из равенства (35), дипольный электрический момент определим так:

$$p_{\mathfrak{I}} = \frac{er_{\mathrm{KII}}}{W_{\mathfrak{I}}} \frac{E_{\mathfrak{I}}}{E_{\mathrm{BH}}},\tag{36}$$

где  $E_{\rm BH}$  — напряженность электрического поля, создаваемая положительным зарядом кластера.

Умножив равенство (36) на плотность кластеров, получим вектор электрической поляризации:

$$P = \frac{e}{8r_{\rm KJ}^2 W_3} \frac{E_9}{E_{\rm BH}}.$$
(37)

Вероятность того, что на удалении  $\Delta r_{\rm KЛ}$  энергетический уровень будет занят смещенным зарядом, зависит от строения кристалла, его модификации и характера поляризации среды. Характер поляризации среды определяется механизмом компенсации внешнего электрического поля вследствие разделения связанных зарядов.

В металлах электроны в валентной зоне подчиняются квантовой статистике Ферми—Дирака. Так как при наложении внешнего электрического поля валентные электроны смещаются только вблизи уровня Ферми, то вероятность свободного состояния вблизи уровня Ферми определяется формулой

$$W_{\text{CBOG}} = 1 - \frac{1}{\frac{E - \varepsilon_F}{\mathbf{e}_F T}} .$$
(38)  
$$\mathbf{e}^{\frac{E - \varepsilon_F}{k_{\text{B}}T}} + 1$$

Здесь  $E = \varepsilon_F + \Delta E$ , а  $\Delta E$  — энергия бинарного межкластерного взаимодействия, приходящаяся на одну частицу ( $\Delta E = \theta_{i \text{ кл}}/2$ , а  $\theta_{i \text{ кл}}$  — энергия ионизации кластера).

Для большинства металлов в нормальных условиях  $\Delta E \gg k_{\rm B} T$ . Следовательно,

$$W_{\rm CBOO} = 1 - \mathbf{e}^{-\frac{\Delta E}{k_{\rm B}T}},\tag{39}$$

а вероятность того, что валентный электрон кластера заполнит это состояние,

$$W_{\mathfrak{g}} = 1 - W_{\mathsf{cBOG}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\right).$$
 (40)

В результате для большинства металлов вектор электрической поляризации будет определяться выражением

$$P = \frac{e^2}{16r_{\rm KJ}\Delta E} \mathbf{e}^{\frac{\Delta E}{k_{\rm b}T}} E_{\rm g},\tag{41}$$

а из общего определения вектора электрического смещения следует, что относительная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{e^2}{16r_{\rm KJ}\varepsilon_0\Delta E} \mathbf{e}^{\frac{\Delta E}{k_{\rm b}T}}.$$
(42)

Конкретный расчет относительной диэлектрической проницаемости для ряда металлов приведен в табл.2.

При температурах вблизи абсолютного нуля граница между кластерами пропадает, образуется кристаллический монолит, в котором каждый атом связан с ближайшим окружением со значительной

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 —

Таблица 2

Энергия ионизации кластерных образований, относительная диэлектрическая проницаемость и удельное сопротивление в сравнении с экспериментальными данными

Параматр	Вещество								
Параметр	Na	Al	α-Fe	Cu	W				
Θ <sub>кл</sub> , эВ	0,714 2.24 $\cdot 10^{7}$	1,56 $1.05 \cdot 10^{14}$	1,46 $1.85 \cdot 10^{13}$	1,63 $4.64 \cdot 10^{14}$	4,64				
$P \cdot 10^8$ Ом	$2,68 \cdot 10^4/4,20$	3,07/2,61	22/8,9	4,37/1,56	4,90				

энергией [6]. Поэтому в формуле (42)  $r_{\rm KЛ}$  заменяется на радиус атома,  $\Delta E$  скачком возрастает, это приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости и, соответственно, резкому падению удельного сопротивления проводника, т. е. возникает сверхпроводимость. В тонких проводниках за счет сил поверхностного натяжения тоже образуется монолит, а это значит, что для таких проводников должна возникать сверхпроводимость. Это действительно имеет место при передаче электрического тока по одному проводу сравнительно большой мощности.

Для ориентационной поляризации относительная проницаемость определяется по формуле:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{n_p p_{\ni}^2}{3\varepsilon_0 k_{\rm B} T},\tag{43}$$

где *n<sub>p</sub>* — концентрация частиц, обладающих дипольным электрическим моментом.

В качестве примера рассмотрим электропроводную керамику нитрида кремния, армированную дисилицидом молибдена. Дипольный электрический момент  $MoSi_2$  составляет  $1,84 \cdot 10^{-29}$  Кл · м, а концентрация в единице объема  $-2/24 r_{\rm KЛ}^3 (r_{\rm KЛ} - радиус кластера нитрида кремния). При нормальной температуре <math>\varepsilon_r \approx 1,45 \cdot 10^9$ . Диэлектрическая проницаемость получается достаточно большой. Это значит, что нитридная керамика, армированная дисилицидом молибдена, является электропроводящей.

На основании законов Био-Савара—Лапласа и Ампера напряженности электрического и магнитного полей определяются следующими уравнениями:

$$E = \mu_0 \mu_r [\nu, H]$$
 и  $H = \varepsilon_0 \varepsilon_r [\nu, E].$  (44)

Уравнения (44) описывают электромагнитную волну. В соответствии с этими уравнениями прохождение электрического тока есть распространение электромагнитной волны вдоль проводника вследствие отличия от нуля нормальной составляющей напряженности электрического поля. Наличие при этом отличной от нуля тангенциальной составляющей электрического поля электромагнитной волны обуславливает закон Ома и закон Джоуля—Ленца [22].

Воспользовавшись первым уравнением в системе (44), рассмотрим прохождение электрического тока I по проводнику круглого сечения радиуса rи длиной l.

Так как

$$E = \mu_0 \mu_r v H, \tag{45}$$

то с учетом того, что  $v = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r}$  и  $H = I/2\pi r$ , получаем закон Ома в виде

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{rl}{2\pi r^2}} I.$$
(46)

Отсюда удельное сопротивление выражается следующей зависимостью:

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \frac{r}{2} \,. \tag{47}$$

Для большинства металлов  $\mu_r \approx 1$ . Поэтому удельное сопротивление обратно пропорционально корню квадратному из относительной диэлектрической проницаемости среды и пропорционально  $\sqrt{\mu_0/\epsilon_0} = 120\pi$  — так называемому "волновому сопротивлению вакуума" и линейному размеру сечения проводника.

Оценки, выполненные по (47) по порядку величины совпадают с экспериментальными данными.

В случае нитрида кремния, армированного дисилицидом молибдена при полном заполнении малых столбообразных пустот молекулами MoSi<sub>2</sub> и идеальном кристалле, для образца радиусом 5 мм удельное сопротивление равно  $15,9 \cdot 10^{-6}$  Ом · м. Экспериментально минимальное значения удельного электрического сопротивления  $6,9 \cdot 10^{-6}$  Ом · м реализуется при температуре спекания 700 °C с 60 % мас. MoSi<sub>2</sub> для частиц размером 0,85 мкм и 7,2 · 10<sup>-6</sup> при температуре спекания 600 °C с 60 % мас. MoSi<sub>2</sub> для частиц размером 0,48 мкм. Теоретически вычисленное значение удельного электрического сопротивления совпадает с экспериментальными данными по порядку величины достаточно убедительно.

Если учесть коэффициент поглощения электромагнитных волн, то удельное сопротивление можно представить в виде

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0}} \frac{r_0}{2} (1 + k_{\Im \Phi \Phi} r_0).$$
(48)

Эффективный коэффициент поглощения  $k_{\rm эфф}$  линейно зависит от концентрации свободных атомов внутри межкластерных пустот. Для металлов в широкой области температур концентрация свободных атомов линейно зависит от температуры. Вблизи температуры плавления и выше начинает сказываться поглощение образующихся двухатомных молекул в межкластерных пустотах, а по мере дальнейшего разогревания внутри межкластерных пустот образуются новые кластерные образования, что должно учитываться в коэффициенте поглощения, для которого линейная зависимость существенно нарушается.

При низких температурах граница между кластерами исчезает, образуется монолит, свободные атомы отсутствуют, и в этих условиях коэффициент поглощения стремится к нулю. Относительная диэлектрическая постоянная стремится к единице. В результате для алюминия проводимость при температуре ~1 К по отношению к проводимости при нормальной температуре возрастает на семь порядков. Возникает сверхпроводимость для прохождения электромагнитных волн по проводнику вблизи абсолютного нуля температуры. Вероятность образования монолита определяется энергией связи каждой частицы вещества с частицами третьей координационной сферы. Если выразить энергию связи через температуру, то она соответствует 2,67 К. Зависимость вероятности образования монолита и проводимости от температуры для алюминия приведены на рис. 3. Значение критической температуры Т<sub>с</sub>, при которой возникает сверхпроводимость, отмечено жирной линией на оси абсцисс. Надо полагать, что критическая температура соответствует увеличению свободных атомов в межкластерных объемах в е раз. Тогда для алюминия при  $T_{c} = 1,178$  К энергия связи должна соответствовать  $1,9 \cdot 10^{-4}$  эВ. Отличие от расчетного значения энергии связи с атомами третьей координационной сферы составляет не более 20 %, что вполне допустимо при выполненном достаточно грубом

Удельное сопротивление пропорционально поперечному размеру проводника и обратно пропорционально корню квадратному из диэлектрической проницаемости. Поэтому в области температур, где диэлектрическая проницаемость существенно не изменяется с температурой, она возрастает линей-

расчете.



Рис. 3. Зависимость вероятности образования монолита (1) и проводимости (2) для алюминия

но, так как линейно растет поперечный размер проводника при увеличении температуры.

При высоких температурах меняется структура вещества, возникают фазовые переходы первого и второго рода. Это приводит к резкому уменьшению диэлектрической постоянной вещества и, соответственно, к росту удельного сопротивления проводника.

При температурах вблизи абсолютного нуля граница между кластерами в твердом теле исчезает, образуется однородный кристаллический монолит, в котором каждый атом связан с ближайшим окружением со значительной энергией связи. В результате нивелируются флуктуации плотности внутри проводника, что резко снижает поглощение электромагнитных волн, распространяющихся внутрь проводника. Возрастание энергии связи скачком приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости и, соответственно, к быстрому падению удельного сопротивления проводника, т. е. возникает сверхпроводимость.

Таким образом, электрические свойства твердых тел обусловлены поляризацией кластеров в металлах и ориентационной поляризацией в диэлектриках и керамиках.

#### Магнитные свойства наноматериалов

Намагниченность вещества в конденсированном состоянии определяется наличием круговых токов внутри вещества. Наличие круговых токов в атомных и молекулярных структурах вполне объяснимо. Такие токи возникают при орбитальном движении электронов на стационарных орбитах, а также вследствие наличия спинового механического момента у электронов и ядер. Когда же результаты, полученные для атомных и молекулярных структур, используют для объяснения магнитных свойств веществ в конденсированном состоянии, то экспериментальные данные объясняют в лучшем случае на качественном уровне. Это особенно четко проявилось при объяснении ферромагнетизма, ферримагнетизма, антиферромагнетизма и других магнитных свойств твердых тел.

Из экспериментальных данных следует, что ферромагнетизм обусловлен возможной ориентацией постоянных магнитов целых групп атомов в одном направлении. Вследствие этого такие вещества обладают постоянной намагниченностью даже в отсутствие внешнего магнитного поля. К ферромагнитным веществам (магнетикам) относятся элементы в твердом кристаллическом состоянии, такие как:

- переходные элементы типа железа с недостроенной 3*d*-оболочкой (Fe, Co, Ni);
- редкоземельные элементы с достраивающейся 4*f*-оболочкой (Cd, Tb, Dy);
- бинарные и более сложные сплавы и соединения этих элементов между собой и с другими

неферромагнитными материалами (магнитные сплавы);

 сплавы и соединения Cr и Mn с неферромагнитными материалами (гейслеровы сплавы).

Если кристалл построен не из атомов переходных элементов, то в нем возможно сохранение независящего от внешнего магнитного поля магнитного момента. При этом различают четыре основных типа кристаллов:

- металлические кристаллы на основе переходных элементов с достраивающейся *d*-оболочкой;
- металлические кристаллы с достраивающейся *f*-оболочкой;
- неметаллические кристаллические соединения при наличии хотя бы одного компонента из переходных *d*- или *f*-элементов;
- сильно разбавленные растворы парамагнитных ионов переходных *d* или *f*-элементов в диамагнитных металлических кристаллах.

Атомами с достраивающейся *d*-оболочкой являются железо, кобальт, никель, хром, марганец. Во всех этих элементах внешняя оболочка, кроме атома хрома, является замкнутой, а *d*-оболочка — достраивающаяся. Средние удаления от ядра атомов указанных веществ электронов *s*-состояния и *d*-состояния разные, но их волновые функции взаимно перекрываются. Вследствие этого происходит гибридизация волновых функций *s*- и *d*-состояний. Результирующая волновая функции является суперпозицией волновых функций этих состояний.

Вследствие гибридизации волновых функций в атомах возникает встроенный электрический диполь

$$p_{\mathfrak{Z}} = \sqrt{\overline{x}^2} \, e, \tag{49}$$

где  $\bar{x}^2$  — квадрат среднего смещения *s*- и *d*-состояний относительно центра атома.

Полученным значениям встроенного дипольного электрического момента соответствует встроенный магнитный момент, определяемый по формуле [22]

$$p_{\rm M} = \frac{ev_e r_a}{2},\tag{50}$$

где  $v_e = \sqrt{2\theta_i/m_e}$  — скорость валентного электрона первой кратности ионизации на стационарной орбите;  $r_a$  — радиус нейтрального атома.

С учетом наличия в атомах встроенного дипольного электрического момента сравнительно большого значения вследствие гибридизации состояний электронов *s*- и d(f)-состояний была определена энергия связи атомов в кластерах различных веществ и установлено расположение электрических моментов в различных кристаллических структурах кластерных образований.

Результирующий встроенный электрический момент с учетом взаимной компенсации для кластера ОЦК-структуры составляет пять дипольных электрических моментов отдельного атома, соответственно для ГЦК-структуры — три и для гексагональной — один. Структура алмаза представляет собой две встроенные друг в друга ГЦК-структуры, смещенные в направлении пространственной диагонали. Поэтому результирующий электрический момент кластера типа алмаза составит шесть дипольных электрических моментов отдельных атомов.

При известном размере кластера, его энергии ионизации и значении дипольного электрического момента был проведен расчет энергии межкластерного взаимодействия, которая формирует решеточную структуру твердого тела. Результирующая энергия связи обратно пропорциональна расстоянию между кластерами в степени больше двух. Это приводит к хрупкому разрушению материалов, атомы которых обладают заметным встроенным электрическим моментом. Для марганца в основном реализуется хрупкое разрушение, кластер которого обладает мощным встроенным электрическим моментом ( $7.5 \cdot 10^{-29}$  Кл · м). Энергия диполь-дипольного взаимодействия между кластерами определяет температуру Нееля.

Диполь-дипольное взаимодействие внутри кластера выстраивает дипольные электрические моменты вдоль направления, которое обеспечивает минимум энергии связи. Магнитные моменты также выстраиваются вдоль одного направления перпендикулярно электрическому моменту. Взаимодействие магнитных моментов значительно уступает взаимодействию электрических моментов, поэтому взаимодействием магнитных моментов в результирующей энергии связи можно пренебречь и считать, что температура Кюри определяется только диполь-дипольным взаимодействием между атомами внутри кластера.

Для материалов с достраивающейся *d*-оболочкой энергии диполь-дипольного взаимодействия между атомами внутри кластера и между кластерами примерно равны, поэтому температура Нееля и температура Кюри практически совпадают. Для ряда материалов с достраивающейся *f*-оболочкой энергия диполь-дипольного взаимодействия между атомами внутри кластера меньше, чем между кластерами. Поэтому для таких материалов температура Кюри меньше температуры Нееля.

Взаимодействие магнитных моментов с наложенным внешним магнитным полем может быть соизмеримо с диполь-дипольной связью. Этот тип магнитного взаимодействия следует учитывать в результирующей энергии связи.

При наложении внешнего магнитного поля магнитные диполи вещества выстраиваются вдоль направления приложенного магнитного поля. Воз-

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 -

никает ориентационная поляризация магнетика. В результате для магнитной восприимчивости и относительной магнитной проницаемости получаем:

$$k_m = \frac{\mu_0 n_{\text{CBF3}} p_m^2}{3k_{\text{B}}T} W_{\text{c}}; \ \mu_r = 1 + \frac{\mu_0 n_{\text{CBOG}} p_m^2}{3k_{\text{B}}T} (1 - W_{\text{c}}), \ (51)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м — абсолютная магнитная проницаемость вакуума;  $n_{\text{связ}}$  — концентрация связанных атомов внутри кластера;  $n_{\text{своб}}$  — концентрация свободных атомов внутри межкластерных пустот.

Величина  $W_c$ , введенная в (51), определяет вероятность того, что магнитный диполь является связанным и вычисляется путем интегрирования функции распределения частиц по энергиям Максвелла—Больцмана. Магнитная восприимчивость определяется числом связанных магнитных диполей, а магнитная проницаемости в слабом магнитном поле — числом свободных магнитных диполей в веществе при заданной температуре.

В качестве примера рассмотрим поведение магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости для железа. Результаты представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Аналогичные зависимости получаются и для других ферромагнитных материалов.

Вычисленные значения температуры Кюри в пределах допущенных ошибок в расчетах полностью совпали с экспериментальными данными.

Разработанная теория магнетизма на наноуровне позволила установить предельные значения намагничивания ферромагнитных материалов. Так, для железа это значение составило 230 А · м<sup>2</sup>/кг, что достаточно убедительно совпадает с экспериментальными данными.

Таким образом, ферромагнетизм обусловлен не образованием доменов вследствие обменного спинспинового взаимодействия, а возникает вследствие гибридизации волновых функций d(f)- и *s*-состояний. Это приводит к формированию встроенных электрических моментов на уровне атомарных сис-



Рис. 4. Зависимость относительной магнитной восприимчивости от температуры для железа



Рис. 5. Зависимость относительной магнитной проницаемости от температуры для железа

тем. Вследствие диполь-дипольного взаимодействия происходит выстраивание магнитных моментов самопроизвольно внутри кластеров, а межкластерное взаимодействие обусловливает образование доменных структур в значительных объемах, когда температура не превосходит температуру Кюри. Магнитная восприимчивость определяется числом связанных дипольных магнитных моментов, а магнитная проницаемость, наоборот, определяется числом свободных магнитных моментов при заданной температуре. Структурное строение определяет различную зависимость кривых намагничивания от направления внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. Коэрцитивная сила определяется энергией связи ковалентной, ионной и электрон-дипольным взаимодействием.

## Нанотехнологии получения композиционных конструкционных материалов

Все конструкционные материалы обладают разветвленной кластерной структурой, в которой возникают межкластерные столбообразные пустоты малого и большого размера сфероидальной и щелевидной формы, образуя рыхлую пористую структуру. Малые сфероидальные пустоты имеют размер молекул до 1 нм, а большие пустоты — размер кластеров до 10 нм. Такая рыхлая структура не позволяет использовать исходные материалы в чистом виде в качестве конструкционного материала. Чтобы исходный материал использовать в машиностроении в качестве конструкционного материала, необходимо заполнить межкластерные пустоты каким-то наполнителем.

Температура разогрева должна превышать температуру плавления материала исполнителя, но не превышать температуру плавления исходного материала, т. е. являться средней между этими двумя температурами. При повышенном плавлении окружающей атмосферы происходит разогрев и охлаждение несколько раз. Охлаждение должно длиться от одного и более часов. При таком способе разогрева и охлаждения приповерхностные слои будут насыщаться атомами окружающей атмосферы и заполнять малоразмерные межкластерные пустоты с каталитическим образованием соответствующих молекул. Это приведет к заметному улучшению механических свойств такого конструкционного материала, так как в приповерхностных слоях будут заполнены все щелевидные и малоразмерные сфероидальные пустоты.

Большие столбообразные пустоты следует заполнять кластерами других веществ, размер которых не превышает 10 нм. Так как межкластерное взаимодействие во многих конструкционных материалах преимущественно определяется электрондипольным и диполь-дипольным взаимодействием, то кластеры и молекулы веществ наполнителя должны обладать сравнительно большим электрическим моментом. Исходя из структуры исходного материала определяется процент весового состава для полного заполнения больших пустот кластерами наполнителя, а малых пустот - молекулами наполнителя. Например, на основе общего вида решетчатой структуры нитрида кремния была рекомендована следующая комбинация для получения электропроводящей конструкционной керамики нитрида кремния путем заполнения больших сфероидальных и щелевых пустот молекулярными кластерами Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а малоразмерных пустот молекулами MoSi<sub>2</sub>:

 $Si_3N_4 + 5 \% Y_2O_3 + 1,5 \% Al_2O_3 + 70 \% MoSi_2$ .

Полученные энергии связи на один кластер нитрида кремния с полным заполнением малых и больших пустот близки к энергиям связи конструкционных материалов, состоящих из металлов.

По сравнению с металлами конструкционная керамика обладает хрупким разрушением, так как энергия связи в керамических материалах обратно пропорциональна кубу расстояния между кластерами, тогда как для металлов обратно пропорциональная зависимость реализуется только от расстояния между взаимодействующими частицами. Механические и тепловые свойства композиционных конструкционных материалов значительно превосходят чистые металлы, поскольку их бинарная межкластерная связь в 3—4 раза больше межкластерной бинарной связи в металлах.

При заполнении больших и малых пустот следует использовать последовательную технологию. Вначале заполняются пустоты большого, а затем малого размера. Как в первом, так и во втором случаях необходимо обеспечить:

- минимальный размер частиц исходных нанодисперсных порошков;
- равномерное их распределение по всему объему смешиваемого порошка;
- достаточно высокую температуру спекания.

Очевидно, что минимальный наноразмер смешиваемых порошков способствует полному заполнению сфероидальных и щелевых пустот, так как крупные частицы представляют собой поликристаллические тела, а вследствие хаотического распределения отдельных монокристаллических блоков друг относительно друга столбообразные сфероидальные и щелевые пустоты в монокристаллах в местах спайности взаимно перекрываются. Это резко ослабляет заполнения столбообразных пустот соответствующими наполнителями при взаимной диффузии.

Столбообразные пустоты равномерно распределены по поверхности исходного материала. Поэтому вещества наполнителя также должны быть равномерно распределены между частицами вещества основы.

Высокая температура в процессе заполнения столбообразных пустот необходима для того, чтобы порошкообразное вещество наполнителя превратить в жидкое состояние, которое состоит из слабо взаимодействующих кластерных образований. Кроме того, разогрев основы до высоких температур обеспечивает возможность более эффективно преодолевать места спайности отдельными кластерами вещества наполнителя.

Для обеспечения одинаковых механических и тепловых свойств композиционных материалов по всему объему частицы основы и наполнителей должны использоваться одинакового размера. Оптимальный размер определяется температурой и энергией связи между исходными частицами. В ультрадисперсной системе каждая частица контактирует с большим числом соседей. При энергиях взаимодействия между частицами, превышающих тепловое или хаотическое механическое движения, образуются кластеры-агломераты, т. е. возникает коагуляция частиц. Чтобы избежать явления коагуляции смешивание и размол порошка наполнителя и порошка основы осуществляют в жидкой среде, состоящей из молекул с большой диэлектрической постоянной. Подбором жидкой среды и соответствующей температуры для данного размера используемых частиц добиваются устранения явления коагуляции.

В результате взаимодействия кристаллических частиц порошка наполнителя с крупными образованиями порошка основы в жидкой среде возникнет их адгезия. Частицы порошка внедряемых веществ остаются в кристаллическом состоянии. Чтобы заполнить столбообразные пустоты, необходимо твердые частицы порошка наполнителя превратить в состояние, когда отдельные кластеры этих веществ практически не взаимодействуют друг с другом. Такое состояние можно обеспечить путем разогрева выше температуры плавления или чисто механическим путем. Часто возникает ситуация, когда температура плавления кристаллического состояния наполнителя существенно выше температуры плавления исходного материала. Поэтому механизм разогрева отпадает, так как в этом случае будет нарушена кластерная решеточная структура исходного материала. Остается реализовать чисто механический метод заполнения стол-





бообразных пустот большого размера, как это показано на рис. 6. Очевидно, что в такой технологии не все кластеры наполнителя проникнут в столбообразные пустоты. Некоторые из них по-прежнему будут пребывать в виде частиц в межзеренных областях и полного заполнения столбообразных пустот основы большого размера не произойдет. В данной технологии кластеры наполнителя не выполняют своей роли. Поэтому необходимо использовать технологию. которая бы позволила заполнять столбообразные пустоты большого размера отдельными молекулами кластеров наполнителя, которые, находясь в пустотах большого размера, соединялись бы в кластеры. Реализация такой технологии изображена на рис. 7. В этой технологии молекулы кластеров наполнителя должны вхолить в состав жилких кислот или шелочей. Вслелствие каталитической лиссоциации на частицах основы высвобождаются отдельные молекулы, которые проникают внутрь исходного материала. Накапливаясь в больших столбообразных пустотах, они образуют кластеры. Такая технология наиболее оптимальная, но достаточно сложная.

Плодотворным оказалось заполнение сфероидальных и щелевых пустот при сравнительно низких температурах путем склеивания тонких металлических пластин алюминия (0,2—0,6 мм) высокопрочным полимерным материалом органопластиком или стеклопластиком (0,2—0,5 мм) при небольшом внешнем давлении [36]. Взаимное проникновение одного материала в другой путем заполнения межкластерных пустот в приповерхностных слоях привело к возрастанию прочности в 2,5 раза.

Интересные возможности создания композиционных материалов типа наноламинатов толщиной



Рис. 7. Технологическая схема получения смеси композиционного материала путем гидролиза

20 нм Fe—Ag, Fe—Cu, Fe—Fe, Cu—Ni и Cu—Nb реализованы путем сборки пакета из определенного числа слоев, прокатки пакета в вакууме при температуре 750—800 °C, холодной прокатки на воздухе до толщины, равной наноразмерной толщине исходного слоя [37, 38].

Внедрение атомов, молекул, кластеров в тот или иной материал основы в межкластерные пустоты для получения нужных физико-технических свойств легко осуществить путем втирания.

Весьма перспективным и легко осуществимым является способ организации электрического разряда между проводниками первого и второго рода при помещении конструкционного материала в электролит, который содержит в растворе нужные для внедрения в межкластерные пустоты элементы [39].

### Выводы

Таким образом, разработанная нанокластерная теория физики твердого тела принципиально отличается от всех существующих теорий и позволяет не только анализировать физико-технические свойства различных наноматериалов, но и позволяет осуществлять компьютерное моделирование как отдельных простых и сложных молекул, так и кластерных образований, формирующих все свойства твердых и жидких тел на макроуровне. Это в свою очередь позволяет правильно сформулировать основные требования к оптимальным технологиям получения композиционных конструкционных материалов, использующихся в машиностроении на наноуровне.

#### Список литературы

1. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.

2. Морозов Н. Ф. Развитие науки о прочности в Санкт-Петербургском (Ленинградском) государственном университете // XIV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 12—14 марта 2003 г.: Сб. тез. СПб., 2003. С. 5—7.

3. Панин В. Е. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел // Известия вузов. Физика. 1998. № 1. С. 7—34.

4. Гречихин Л. И., Василенко А. Г., Спиридонов Н. В. и др. Повышение адгезионной связи оплавленных лазерным излучением газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. 1990. № 3. С. 76—81.

5. Гречихин Л. И. Взаимодействие твердого тела с окружающей средой в околоземном космическом пространстве. (Эффект Гречихина) // Материалы Первого Белорусского космического конгресса 28—30 октября 2003 г. г. Минск. Мн.: ОИПИ НАН Беларуси, 2003. С. 31—33.

 Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. Мн.: УП "Технопринт", 2004. 499 с.
 Гречихин Л. И., Иващенко С. А., Шумский И. П. Ком-

7. Гречихин Л. И., Иващенко С. А., Шумский И. П. Компьютерное моделирование физических свойств металлов и упрочняющих покрытий // Науч. тр. V Международного семинара "Современные проблемы прочности" им. В. А. Лихачева. Великий Новгород: НГУ, 2001. Т. 2. С. 203—216.

8. **Гречихин Л. И.** Общие принципы формирования конструкционных материалов на основе углерода // Материалы, технологии, инструменты. Гомель: ИММС НАНБ, 2006. Т. 11. № 3. С. 41—45.

9. Гречихин Л. И., Иващенко С. А. Энергия взаимодействия частиц при формировании вакуумно-плазменных покрытий // Весці Нацыянальной академии навук Беларуси. Сер. физіка-тэхнічных навук. № 4. С. 11—17.

10. **Петров Ю. И.** Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1983. 368 с.

11. Суздалев И. П., Суздалев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. Вып. 3. С. 203—240.

12. **Еланский Г. Н.** Строение и свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1991. 160 с.

13. Гречихин Л. И. Кластерный механизм механических и тепловых свойств монокристаллов и конструкционных материалов // Сб. тр. Х Международной научно-технической конференции "Машиностроение и техносфера XXI века". Донецк: ДонНТУ, 2003. Т. 1. С. 185—202.

14. Гречихин Л. И. Безразборная техническая диагностика сложных конструкций и возможности прогнозирования ресурса работы // Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения: Тр. V Международной конференции. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2003. С. 152–173. 15. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л. И. Меха-

15. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л. И. Механизм образования наноструктурной керамики на основе нитрида кремния. 3. Экспериментальные исследования. 2004. № 4.

16. **Morrel R.** Handbook of properties of technical and engineering ceramics. London: Her Majesty's stationary off, 1985. Vol. 1. 348 p.

17. **Guicciardi S., Bellosi A.** Structure and properties of  $Si_3N_4$ —MoSi<sub>2</sub> composites // J. Ceramic Processing Research. 2002. Vol. 3. N 3. P. 87—95.

18. Витязь П. А., Гречихин Л. И. Нанотехнология получения металлокерамики на основе титана // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № 5. С. 81—87.

мезомеханика. 2004. Т. 7. № 5. С. 81—87. 19. **CRC** Materials Science and Engineering Handbook / Copyright 2002 by the MEMS Exchange. P. 539.

20. CRC Materials Science and Engineering Handbook / Copyright 2002 by the MEMS Exchange. P. 537.

21. **Гречихин Л. И.** Эмиссионные свойства конденсированных сред // Машиностроение: Республиканский межведомственный сб. науч. тр. Вып. 20 в двух томах. Т. 2 / Под ред. И. П. Филонова. Мн.: УП "Технопринт", 2004. С. 303—312.

22. Гречихин Л. И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика. Мн.: Изд. МООО "Право и экономика", 2008. 303 с.

23. Гречихин Л. И. Малая гибридизация и аллотропические изменения // Междунар. сб. науч. тр. "Прогрессивные технологии и системы машиностроения". Донецк: ДонНТУ. 2006. Вып. 32. С. 92—99.

24. Гречихин Л. И. Малая гибридизация и аллотропические изменения // Прогресивні технологіі і машини будування. Міжнародний збірник наукових праць. Донецьк: ДонНТУ, 2006. Вип. 32. С. 92—99. 25. Гречихин Л. И. Энергия связи и фазовые переходы в

25. Гречихин Л. И. Энергия связи и фазовые переходы в металлах // Сб. тр. IX Междунар. научно-техн. конф. "Машиностроение и техносфера XXI века" 9—15 сентября 2002 г. Севастополь—Донецк. Донецк: ДонНТУ, 2002. Т. 1. С. 138—146.

26. Карпов В. Ю., Высоцкий А. С., Кропивный В. Н. и др. Особенности взаимодействия Н-слоев с гидридообразующими металлами // Водородная обработка материалов: Тр. четвертой Международной конференции "ВОМ-2004". Донецк: ДонНТУ, Дон ИФЦ ИАУ. 2004. С. 224—227. 27. Борисов Г. П., Семенченко А. И., Смульский А. А. Ус-

27. Борисов Г. П., Семенченко А. И., Смульский А. А. Условия сохранения раствора металл-водород при затвердевании отливок из алюминия // Водородная обработка материалов. Тр. Четвертой Междунар. конф. "ВОМ-2004", Донецк: ДонНТУ, Дон ИФЦ ИАУ, 2004. С. 228—332. 28. Афанасьев В. К., Попова М. В. Применение водорода

28. Афанасьев В. К., Попова М. В. Применение водорода для получения необходимых свойств алюминиевых сплавов // Водородная обработка материалов. Тр. Четвертой Междунар. конф. "ВОМ-2004", Донецк: ДонНТУ, Дон ИФЦ ИАУ, 2004. С. 243—245.

29. Гранкин Э. А., Шалимов Ю. Н., Литвинов Ю. В. и др. Специфические особенности взаимодействия водорода с электрохимическим хромом // Водородная обработка материалов. Тр. Четвертой Международной конференции "BOM-2004", Донецк: ДонНТУ, Дон ИФЦ ИАУ, 2004. С. 425—429.

30. Ясников И. С., Довженко О. А., Викарчук А. А. Формирование полости в пентагональных нитевидных микрокристаллах при электрокристаллизации меди // XV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург. 12—14 апреля 2005 г. Сб. тез. СПб., 2005. С. 59—60.

31. Шевцов Н. Р., Антоневич Ю. И., Купенко И. В. и др. Вопросы создания и исследования гидровзрывных технологий в шахтном и подземном строительстве // Вісті Донецького гірничого інстітуту. 2002. № 2. С. 7—12.

32. Шевцов Н. Р., Хоменчук О. В. Промышленные испытания технологии возведения набрызгбетонной крепи взрывным способом // Наукові праці Дон НТУ: серія гірничо-геологічна. Донецьк: ДонНТУ, 2002. С. 94—99.

33. Гречихин Л. И., Шевцов Н. Р., Хоменчук О. В. Основы теории распыления оболочек из жидких и порошковых материалов центральным взрывом // Проблеми гірського тиску. Вып. 9. / Під заг. ред. О. А. Мінаэва. Донецьк: Дон-НТУ, 2003. С. 236—256.

34. Гречихин Л. И., Шевцов Н. Р., Хоменчук О. В. Динамика распыления оболочек из жидких и порошковых материалов // Наукові праці ДонНТУ: серія гірничо-геологічна. Донецьк: ДонНТУ, 2004. С.41—46. 35. Шевцов Н. Р., Хоменчук О. В., Гречихин Л. И. и др.

35. Шевцов Н. Р., Хоменчук О. В., Гречихин Л. И. и др. К вопросу динамики разлета частиц разных веществ взрывом // Совершенствование технологии строительства шахт и подземных сооружений. Сб. науч. тр. Донецк: "Норд-Пресс", 2005. Вып. 11. С. 4—5.

36. Постнов В. И., Казаков И. А., Абрамов П. А. и др. Проектирование, изготовление и эксплуатация высокоресурсных конструкций из МПКМ // Современные научнотехнические проблемы транспорта. Сб. науч. тр. IV Международной научно-технической конференции 11—13 октября 2007. Ульяновск: УлГТУ, 2007. С. 229—233.

37. Карпов М. И., Внуков В. И., Внуков К. Г. и др. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев // Материаловедение. 2004. № 1. С. 48–53.

38. Карпов М. И., Внуков В. И., Медведь Н. В. и др. Многослойный композит Си—Fe с нанометрической толщиной слоев // Материаловедение. 2005. № 1. С. 36—39.

39. Шайдуллина А. Р., Ахатов М. Ф., Гайсин Ф. М. Характеристики многоканального разряда между струйным электролитическим анодом и металлическим катодом // XV Туполевские чтения: Международная молодежная научн. конф. 9—10 ноября 2007 года: Матер. конф. Т. II. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та. 2007. С. 43—45.

**С. В. Булярский**, д-р техн. наук, чл.-корр. Академии наук Татарстана, Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск, **А. С. Басаев**, канд. физ.-мат. наук,

НПК "Технологический центр" МИЭТ, г. Москва, **Р. Ю. Романович**,

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, г. Москва

### ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Получены формулы для описания процессов адсорбции и десорбции, а также разработана методика определения равновесных и кинетических параметров, которые позволяют разделять адсорбционные процессы на составляющие и отдельно определять кинетические коэффициенты десорбции для различно расположенных молекул адсорбантов.

На примере физической адсорбции водорода нанотрубками определены энергии активации и вероятности десорбции.

Водород является одним из источников энергии будущего. Высокими темпами ведутся исследования в области водородной энергетики. В связи с этим встает проблема хранения водорода. Одним из методов хранения этого ценного продукта является адсорбция на поверхности углерода, представленного различными аллотропическими формами [1]. В этом отношении перспективными материалами для хранения водорода являются новые углеродные материалы — фуллерены и углеродные нанотрубки [2-4]. Так, например, углеродные нанотрубки способны удерживать водород при температурах, близких комнатной [3]. В связи с этим необходимо разобраться в механизмах адсорбции и методах ее оценки, а также способах определения ее параметров. При низких температурах до 150 К адсорбция имеет в основном физический характер и устойчивых связей между углеродом и водородом не образуется [5]. В данной работе будут разработаны термодинамическая и кинетическая модели физической адсорбции водорода углеродными нанотрубками (УНТ), а также определены параметры физической адсорбции.

Физическая адсорбция обусловлена силами различной природы: силами Ван дер Ваальса, электростатической поляризации, электрического изображения. Все эти силы характеризуют отсутствие обменного взаимодействия, которое характерно для хемосорбции [6]. Эффективности физической адсорбции способствует кривизна поверхности трубок [7]. Интенсивная адсорбция идет внутри трубок и порах, образованных пучками УНТ [8–10]. Важную роль играют дефекты [11]. Таким образом, адсорбция водорода на УНТ может происходить на места отличающейся природы, которые имеют различные значения парциальной свободной энергии адсорбции. При физической адсорбции не происходит развала молекулы водорода на отдельные атомы и их перезарядка. Поэтому можно не принимать во внимание электронные процессы. Это необходимо учитывать при построении термодинамической модели физической адсорбции.

Рассмотрим следующую модель адсорбционных процессов. В окружающей УНТ среде находится адсорбант. Независимо от того, в каком агрегатном состоянии он находится, можно выделить число мест  $N^{\alpha}$  и число частиц  $N^{\alpha}_{\alpha}$  адсорбанта. В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления:

$$N^{\alpha} = p_s^{\alpha}/kT, \quad N_{\alpha}^{\alpha} = p^{\alpha}/kT,$$

где  $p^{\alpha}$  — парциальное давление;  $p_s^{\alpha}$  — парциальное давление насыщенного пара адсорбанта  $\alpha$ -типа; k — постоянная Больцмана; T — температура.

В результате адсорбции происходит захват частиц адсорбанта на места адсорбирующей поверхности  $N^{\beta}$ . Концентрация захваченных частиц —  $N^{\beta}_{\alpha}$ . Здесь верхний индекс указывает место, на которое адсорбируется атом либо молекула. Нижний индекс указывает тип адсорбанта.

Эти процессы происходят с некоторой вероятностью, которая в условиях термодинамического равновесия роли не играет, однако, как будет показано ниже, определяет кинетику процессов.

#### 1. Термодинамика физической адсорбции

Для нахождения энергии и числа адсорбированных атомов или молекул применим метод, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса [12—15].

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса, предполагает, что в системе существует равновесие: выровнялись температура и давление — и все кинетические процессы стали стационарными. В этом случае при постоянной температуре и давлении должна быть минимальна свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS, \tag{1}$$

где *H* — энтальпия; *S* — конфигурационная энтропия системы.

Свободную энергию Гиббса системы представим в виде:

$$G = G^{L}(N_{\alpha}) + G^{S}(N_{\alpha}^{\beta}), \qquad (2)$$

- 27

где  $G^L$  — свободная энергия внешней фазы;  $G^S$  — свободная энергия кристалла. Свободная энергия носителей заряда — электронов и дырок — при физической адсорбции во внимание не принимается.

При решении задачи важную роль играют законы сохранения числа мест, числа частиц и заряда.

Законы сохранения числа мест. Таких законов можно записать столько, сколько типов различных мест имеет УНТ и среда, с которой она контактирует. Каждый закон сохранения содержит все структурные единицы, а именно атомы и молекулы, которые адсорбируются на местах данного типа:

$$\varphi^{\beta} = N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} = 0.$$
 (3)

Так как речь идет о местах, то баланс устанавливается по верхнему индексу. Индекс  $\alpha$  пробегает все возможные в выбранной модели значения, включая  $\beta$ .

Закон сохранения числа частиц. Таких законов можно записать столько, сколько сортов частиц адсорбируется. Баланс устанавливается по нижнему индексу и само уравнение имеет вид:

$$\varphi_{\alpha} = N_{\alpha} - \sum_{\beta} N_{\alpha}^{\beta} = 0.$$
 (4)

Индекс β пробегает все возможные значения, включая и индекс α.

Для того чтобы вычислить равновесную концентрацию адсорбированных частиц, воспользуемся следующим алгоритмом:

- составим уравнение для свободной энергии Гиббса УНТ с адсорбированными частицами, состоящее из двух частей, а именно конфигурационной и энергетической;
- проведем минимизацию свободной энергии методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения, рассмотренных выше.

В соответствии с выбранным алгоритмом запишем энергию Гиббса в виде:

$$G = H - TS = H - TS_T - kT\ln W, \tag{5}$$

где W — термодинамическая вероятность состояния [12—15];  $S_T$  — тепловая часть энтропии.

Для того чтобы вычислить свободную энергию связи УНТ с адсорбантом, введем парциальный потенциал Гиббса, приходящийся на одну адсорбированную частицу:

$$g^{\beta}_{\alpha} = H^{\beta}_{\alpha} - TS^{\beta}_{\alpha}, \qquad (6)$$

где  $H^{\beta}_{\alpha}$  — энтальпия;  $S^{\beta}_{\alpha}$  — колебательная энтропия адсорбции частицы. Из определения парциальной величины следует, что энергия системы может быть найдена умножением этой величины на число частиц:  $G = \sum_{\alpha,\beta} N^{\beta}_{\alpha} g^{\beta}_{\alpha}$ . Термодинамическая вероятность связана с перестановкой молекул адсорбанта по местам адсорбции:

$$W = \prod_{\alpha,\beta} \frac{N^{\beta}!}{N_{\alpha}^{\beta}! (N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta})!}.$$
 (7)

Экстремум свободной энергии будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа. Функционал для нахождения условного минимума имеет вид:

$$\Phi = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} + \sum_{\alpha} \lambda^{\beta} \varphi^{\beta}, \qquad (8)$$

где  $\lambda_{\alpha}$ ,  $\lambda^{\beta}$  — неопределенные множители Лагранжа, которые возникли из законов сохранения;  $\lambda_{\alpha}$  — числа частиц,  $\lambda^{\beta}$  — числа мест. Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

Подставив выражения (6), (7) и (8), получим функционал, который будем минимизировать:

$$\Phi = \sum_{\alpha,\beta} N_{\alpha}^{\beta} g_{\alpha}^{\beta} + \Theta \left\{ \sum_{\alpha,\beta} \left[ N_{\alpha}^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta} \ln(N_{\alpha}^{\beta}) - N_{\alpha}^{\beta} + N^{\beta} - \left( N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta} \right) \ln \left( N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta} \right) + N^{\beta} \ln N^{\beta} - N^{\beta} \right] \right\} + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left( N_{\alpha} - \sum_{\beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) + \sum_{\beta} \lambda^{\beta} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha} N_{\alpha}^{\beta} \right), \quad (9)$$

где  $\Theta = kT$ .

+

При минимизации от этого функционала берутся частные производные. При дифференцировании большинство его слагаемых обращается в ноль, и мы получим систему уравнений вида:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{\alpha}^{\beta}} = g_{\alpha}^{\beta} + \Theta \Big[ \ln \Big( N_{\alpha}^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta} \Big) - \ln N_{\alpha}^{\beta} \Big] - \lambda_{\alpha} - \lambda^{\beta}.$$
(10)

Формула (10) — это, по сути, система уравнений. Число этих уравнений равно числу комбинаций, которые можно составить из индексов  $\alpha$ ,  $\beta$ , за которыми стоят различные типы атомов и места адсорбции. В этих формулах взаимодействие дефектов не утрачено и заключено оно в множителях Лагранжа, физический смысл которых предстоит выяснить.

Пусть в формуле (10) индексы либо только  $\alpha$ , что соответствует частице адсорбанта в своей среде в собственном узле решетки, либо  $\beta$ , что соответствует атомам углерода УНТ. В результате получаем уравнение, связывающее два из трех множителей Лагранжа:

$$\lambda^{\alpha} = -\lambda_{\alpha} + g_{\alpha}^{\alpha} + \Theta \ln N_{\alpha}^{\alpha}.$$
 (11)

Производная от свободной энергии по числу частиц — это их химический потенциал, поэтому,

 $\lambda_{\alpha} = \mu_{\alpha}, \ \lambda_{\beta} = \mu_{\beta}.$  Химические потенциалы в регулярном приближении можно выразить в виде:

$$\mu_{\alpha,\beta} = \mu^0_{\alpha,\beta} + kT \ln a_{\alpha,\beta}, \qquad (12)$$

где  $\mu_{\alpha,\beta}^0$  — химические потенциалы чистого компонента, а  $a_{\alpha,\beta}$  — активность компонента, связанная с его концентрацией.

От концентрации всех типов дефектов зависит  $N_{\beta}^{\beta}$  — концентрация пустых мест адсорбции. Это число стремится к числу атомов основной решетки, которое, как правило, много больше числа атомов адсорбанта, поэтому в случае адсорбции частиц разного типа возникает конкуренция за места адсорбции. В этом случае необходимо воспользоваться законом сохранения числа мест. Взаимная связь  $N_{\beta}^{\beta}$  с другими дефектами отражается формулой  $N_{\beta}^{\beta} = N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta}$ .

Окончательные выражения для концентрации адсорбированных молекул, захваченных на них, имеют вид:

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}}{N^{\alpha}} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{\Theta}\right).$$
(13)

Из выражения (13) получаем выражение для изотермы Ленгмюра:

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N^{\beta} N_{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{\Theta}\right)}{N_{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{\Theta}\right) + N^{\alpha}} = \frac{Kp}{1 + KP} N^{\beta}, \qquad (14)$$

где  $K = \frac{1}{p_s} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{\Theta}\right)$  — константа равновесия; p —

парциальное давление паров адсорбанта; *p<sub>s</sub>* — давление насыщающих паров адсорбанта.

Формулы (13), (14) позволяют рассчитывать концентрации адсорбированных частиц во всех случаях мономолекулярной адсорбции.

Разработанные теоретические модели позволяют определять параметры адсорбции. В качестве примера рассмотрим адсорбции водорода односменной трубкой. Для этого используем экспериментальные результаты работы [16] (рис. 1). Для расчета экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1, пересчитывались из массовых процентов в относительные единицы. В первую оче-



Рис. 1. Изотерма адсорбции водорода. Точки — эксперимент [16], линии — аппроксимации уравнением (16)

редь была рассчитана доля мест, занятых атомами водорода. Для этого использовалось очевидное выражение, учитывающее отличие молекулярных масс водорода и углерода, причем считалось, что при физической адсорбции водород присоединяется в виде молекулы, а число мест адсорбции равно числу атомов углерода. Доля мест, занятых водородом, равна

$$a = wt\mu_c/\mu_{H_2}, \qquad (15)$$

где wt — массовая доля адсорбированного водорода;  $\mu_c$  — молекулярная масса углерода;  $\mu_{H_2}$  — молекулярная масса водорода.

Затем выполнялось преобразование, которое должно было линеаризовать изотерму адсорбции:

$$\frac{a}{1-a} = pK = \frac{p}{p_s} \exp\left(-\frac{g_H^c}{kT}\right),$$
(16)

где  $g_H^c$  — свободная энергия адсорбции водорода на УНТ.

На экспериментальной зависимости рис. 1 наблюдаются два прямолинейных участка, которые соответствуют адсорбции с различных мест. Аппроксимация участков изотермы линейными зависимостями типа  $a_1p + a_2$  позволяют определить свободную энергию:

$$h_H^c = -kT\ln(a_1 p_s). \tag{17}$$

Результаты расчета — 0,012 и 0,021 эВ. Эти параметры позволяют пересчитать концентрации адсорбированных молекул.

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 –

#### 2. Кинетика адсорбции

Энергетические параметры адсорбции можно получить, рассматривая ее кинетику. Примем следующие допущения:

- адсорбция происходит на определенных адсорбционных центрах;
- молекулы адсорбанта между собой не взаимодействуют;
- число адсорбционных центров есть постоянная величина, заданная предысторией приготовления образца;
- один центр адсорбции связывает лишь одну молекулу адсорбанта.

В рамках данной модели уравнение адсорбции имеет вид:

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = c_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha} \left( N_{i}^{\beta} - N_{\alpha i}^{\beta} \right) + v_{\alpha i}^{\beta} \exp \left( -\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT} \right) N_{\alpha i}^{\beta}, (18)$$

где  $N_{\alpha i}^{\beta}$  — концентрация атомов адсорбанта, связанных в местах *i*-типа;  $N_i^{\beta}$  — концентрация мест *i*-типа;  $N_{\alpha}$  — концентрация молекул адсорбанта в газовой фазе, определяющая парциальное давление адсорбанта;  $c_{\alpha i}^{\beta}$  — вероятность захвата адсорбанта центрации адсорбанта в газовой фазе;  $v_{\alpha i}^{\beta}$  — вероятность адсорбанта в газовой фазе;  $v_{\alpha i}^{\beta}$  — вероятность адсорбанта в газовой фазе;  $v_{\alpha i}^{\beta}$  — вероятность адсорбанта на центре адсорбанта;  $H_{\alpha i}^{\beta}$  — энергия связи адсорбанта на центре адсорбции.

Эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке, поэтому давление адсорбированного газа (концентрация молекул) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. При этом уравнение (1) упрощается:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = \sum_{i=1}^{m} \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = -\sum_{i=1}^{m} v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha i}^{\beta} \exp\left(-\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) dt.$$
(19)

В формуле (19) суммирование ведется по числу мест захвата атомов адсорбанта. Десорбцию с каждого места можно рассматривать независимо, поэтому в уравнении (19) достаточно исследовать процесс десорбции с одного типа мест.

Перед определением скорости десорбции, нанотрубки, как правило, отжигаются в высоком вакууме и при температуре 1000...1200 °С в течение нескольких часов. Это необходимо для удаления из образцов аморфного углерода, низкомолекулярных комплексов и нежелательных адсорбантов. Затем температура понижается и происходит насыщение нанотрубок адсорбантом при определенной температуре. После этого криостат с образцом охлаждается до гелиевых температур. После достижения равновесия образцы нагревают с постоянной скоростью, например,  $\gamma = 0,25 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  [17]. В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем  $T = T_0 + \gamma t$ , где  $T_0$  — температура начала нагрева. Как правило, ее выбирают задолго до начала десорбции. В процессе нагрева тем или иным способом фиксируется количество десорбирующегося вещества. Таким образом, наблюдается термостимулированная десорбция вещества из нанотрубки. Для описания этого процесса в формуле (19) необходимо от аргумента t (время) перейти к T (температура). Делая замену переменных, приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{N_{\alpha i}^{\beta}} = \frac{v_{\alpha i}^{\beta}}{\gamma} \exp\left(-\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) dT,$$
(20)

где ү — скорость нагрева образца.

Решение данного уравнения имеет вид:

$$N_{\alpha i}^{\beta} = N_{\alpha 0 i}^{\beta} \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta}T}{\gamma} E_2\left(\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right], \qquad (21)$$

где  $E_2\left(\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)$  — интегральная показательная функ-

ция второго порядка.

Уравнение (21) позволяет находить кинетические коэффициенты:  $H^{\beta}_{\alpha i}$  — энергию связи молекулы и  $v^{\beta}_{\alpha i}$  — вероятность десорбции. Это делается путем сопоставления аналитического выражения с экспериментальными результатами. Однако на практике удобнее воспользоваться производной по температуре от концентрации десорбированных газов, которая для одиночного процесса имеет вид кривой с максимумом, а для суперпозиции процессов — кривой с несколькими максимумами, число которых равно числу независимых процессов десорбции. Производная для суперпозиции нескольких процессов имеет вид:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dT} = \sum_{i=1}^{m} \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dT} =$$
$$= -\sum_{i=1}^{m} \frac{v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha 0 i}^{\beta}}{\gamma} \exp\left(-\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta} T}{\gamma} E_{2}\left(\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right]. \quad (22)$$

Легко видеть, что когда вероятность десорбции молекулы становится сравнима с временем наблюдения, производная достигает максимума. Вероятность десорбции при температуре максимума с систематической погрешностью порядка  $k^2T^2/(H_{\pi}^{\beta})^2$  равна

$$v_{\alpha i}^{\beta} = \frac{\gamma H_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{m i}^{2}} \exp\left(\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{m i}}\right).$$
(23)



Подставляя формулу (23) в (22) и пользуясь аппроксимацией интегральной показательной функции, получаем уравнение

$$\frac{dN_{\alpha}}{dT} = \sum_{i=1}^{m} \frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{kT_{mi}} N_{\alpha i}^{\beta} Z \exp\left[-\frac{T^2}{T_{mi}^2} \left(1 - \frac{2H_{\alpha i}^{\beta}}{kT_{mi}}\right)Z\right], \quad (24)$$

где  $Z = \exp\left[\frac{H_{\alpha i}^{\beta}}{k}\left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right].$ 

В формуле (24) температура максимума и амплитуда пика оцениваются непосредственно из экспериментальной кривой, а подбирать необходимо только энергию связи, что можно сделать с точностью 1—2 %.

Для десорбции водорода параметры адсорбированных процессов найдены при сравнении уравнения (24) с экспериментальными данными работы [18] (рис. 2). Результаты вычислений приведены в таблице.

Для нанотрубок удалось выделить процессы десорбции с трех различных мест и, кроме того, определить вероятность десорбции, которая ранее не определялась. Результаты кинетических экспериментов хорошо согласуются с термодинамическими расчетами, выполненными с использованием изотерм адсорбции.

Таким образом, в данной работе получены формулы для описания процессов адсорбции и десорбции, а также разработана методика определения

Параметры десорбции кислорода с различных мест локализации

Место типа ( <i>i</i> )	1	2	3
Энергия связи, эВ Вероятность десорбции, с <sup>-1</sup> Энергии связи из изотермы ад- сорбции, эВ	0,014 3,4 0,012	0,028 2,3 0,021	0,078 39 —

равновесных и кинетических параметров, которые позволяют разделять адсорбционные процессы на составляющие и отдельно определять кинетические коэффициенты десорбции для различно расположенных молекул адсорбантов. Следует заметить, что без разделения процессов на составляющие, может возникнуть существенная ошибка в определении энергии связи и вероятности десорбции.

#### Список литературы

1. Amakwan K. A. G., Noh J. S., Schwarz J. A. // Int. Hydrogen Energy. 1989. V. 14. P. 437–442.

2. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56-63.

3. Dillon A. C., Jons K. M. et al. // Nature. 1997. V. 386. P. 377–381.

4. Ye Y., Ah C. C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2307–2311.

5. **Трепнел Б.** Хемосорбция. М.: Иностранная литература, 1958. 327 с.

6. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.

7. Cracknell R. F. // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 2079-2086.

8. **Poirier E.** et al. // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2004. V. 78. P. 961–968.

Tada K. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 155–163.
 Murata K., Kaneko K. // J. Phys. Chem. B. 2001.
 Vol. 105. P. 102–110.

11. Gayathri V., Geetha R. // Adsorption. 2007. Vol. 13. P. 53-59.

12. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. // Phys. Stas. Sol. (b.). 1987. Vol. 141. P. K7–K10.

13. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. // Phys. Stas. Sol. (b.). 1988. Vol. 146. P. 439–447.

14. Булярский С. В., Фистуль В. В. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит. 1997. 351 с.

15. Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: Изд-во Ульяновского университета. 2003. 385 с.

16. Loutfy R. O., Moravsky A., Franco A., Veksler E. // Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Kluwer Academic Publisher. 2002. P. 327–339.

17. **Gayathri V., Geetha R.** Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes // Adsorption. 2000. Vol. 13. P. 53–59.

18. Hallok R. B., Kahng Y. H. // J. Low Temp. Phys. 2004. V. 134. N 1/2. P. 78–85.

# Материаловедческие и технологические основы МНСТ

### УДК 621.3.049.77

**В. К. Дорошевич**, канд. техн. наук, ФГУ "22 ЦНИИИ Минобороны России"

### ТРЕБОВАНИЯ К СИСТЕМЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ МИКРОСХЕМ

Приведены требования к процедурам проектирования интегральных микросхем, направленные на обеспечение их качества и надежности.

Главной задачей системы проектирования является обеспечение перевода требований технического задания в требования к материалам, элементам конструкции микросхем и микросхемам в целом, технологии изготовления и производства партий микросхем, требования к полноте контроля в процессе разработки, изготовления и испытаний образцов микросхем, устанавливаемые в конструкторской и технологической документации, а также обеспечение гарантий соответствия микросхем этим требованиям и методы подтверждения.

Механизм преобразования требований технического задания в требования к материалам, элементам конструкции микросхем и микросхемам в целом, технологии их изготовления, полноте контроля и испытаний необходимо регламентировать в процедурах проектирования всех уровней (от стандарта до инструкции).

Состав процедур, применяемых при проектировании, порядок их применения определяется в "Руководстве по качеству (при проектировании)" и в программе обеспечения качества разработки.

В процедурах проектирования предусматривается достижение требуемого выхода годных микросхем.

Проектирование микросхемы проводится как цифровое, аналоговое, так и смешанное (цифроаналоговое) моделирование в целом.

При проектировании проводится моделирование работы микросхемы в условиях воздействия факторов, установленных в техническом задании для наихудшего сочетания факторов.

Модели должны быть обоснованы, опробированы, аттестованы, должны обеспечивать требуемую точность, реализовывать связь параметров моделей с режимами и условиями техпроцесса и обеспечивать расчеты с учетом поля допуска на технологические параметры.

Для радиационно-стойких микросхем модели предусматривают гарантированный уровень стабильности процесса, обеспечивающий заданный уровень радиационной стойкости. На модели по используемому технологическому процессу утверждается "Аттестат модели САПР технологического процесса" и "Аттестат библиотеки функциональных элементов на технологический процесс".

Проектирование технологии предусматривает моделирование и оптимизацию технологического процесса в целях снижения его чувствительности к изменению условий и режимов и создание системной технологии, основные компоненты которой приведены ниже.

1. Маршрут изготовления, для которого должны быть установлены:

- последовательность технологических операций;
- состав используемого оборудования;
- состав и типы технологических сред;
- режимы, определяющие средние значения параметров;
- значения параметров по операциям и допуски на них;
- состав и конструкции тестовых структур, элементов и кристаллов.

2. Система обеспечения бездефектной техноло-гии предусматривает:

- дефектность исходных материалов;
- перечень и уровни дефектности, вносимые на операциях;
- источники дефектообразования, связанные с использованием технологических сред, конкретных типов оборудования, режимов, материалов, оснастки, действиями персонала;
- методы минимизации дефектообразования.

3. Система стабилизации дисперсии параметров устанавливает:

- перечень и требования по воспроизводимости всего набора параметров на конкретных операциях;
- перечень источников дисперсии параметров, связанных с оборудованием, процессами, оснасткой, действиями персонала;
- методы стабилизации дисперсии параметров.
   4. Система контроля предусматривает:
- систему информативных параметров для интегральной оценки технологии;
- перечень используемого контрольно-измерительного и физико-аналитического оборудования;
- методики контроля;
- методы и критерии статистического контроля и регулирования;
- методы системного анализа технологических процессов по дефектности и дисперсии, анализ брака.

На используемую технологию утверждается "Аттестат на технологический процесс".

Процедуры проектирования должны обеспечить достижение показателей надежности в условиях номинальных и облегченных режимов и условий, установленных в техническом задании и оценку ожидаемой надежности.

При проектировании предусматриваются меры по предотвращению типовых механизмов отказов и реализации этих требований в конструкторской и технологической документации.

Процедуры проектирования предусматривают также разработку необходимых тестовых структур, находящихся в модулях рабочих или тестовых кристаллов, для оперативной и достоверной оценки в процессе изготовления микросхем следующих показателей:

- электрофизических свойств элементов и структур;
- электрических параметров;
- качества выполнения технологических операций;
- надежностных характеристик;
- радиационной стойкости.

Для оценки качества технологического процесса могут использоваться оценочные и демонстрационные схемы.

Типовые оценочные схемы должны соответствовать требованиям, установленным геометрическими и иными проектными нормами. Требования к электрическим нагрузкам и параметрам транзисторов и всех межсоединений устанавливаются исходя из условий "наихудшего" варианта. Архитектура типовых оценочных схем должна обеспечить легкость диагностирования отказов.

При проектировании обеспечивается тестируемость проектируемых микросхем.

Разработчик обязан продемонстрировать возможности и стабильность всех операций, применяемых при контроле конструктивных, электрических и проектных норм;

- контроль геометрических и физических проектных норм;
- контроль электрических проектных норм, т. е. контроль коротких замыканий, обрывов и целостности электрических соединений;
- контроль надежностных проектных норм, т. е. контроль явлений электромиграции и плотности тока, падения напряжения на резистивных структурах, возникновения тиристорного эффекта, единичных сбоев, влияния "горячих" электронов, воздействия зарядов статического электричества, выжигания структур.

Разработчик должен иметь документированные процедуры принятия решения по типовым ситуациям, возникающим в процессе оценки результатов проектирования.

#### Литература

**ОСТ 11 0999—99.** Стандарт отрасли "Микросхемы интегральные. Обеспечение качества в процессе разработки. Требования к системе качества разработки".

УДК 548.0+536.42

#### А. Г. Разумная,

**Ю. А. Куприна**, канд. физ.-мат. наук, **Е. В. Чебанова**, канд. физ.-мат. наук, **Ю. В. Кабиров**, канд. физ.-мат. наук, **Э. В. Петрович** 

Федеральное государственное учреждение высшего профессионального образования "Южный Федеральный Университет",

г. Ростов-на-Дону

### СОЗДАНИЕ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3} \ И \ Pb(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3})$

Установлено, что в системе  $Ba((Ti_{1} _ xMn_{x})O_{3}$  при низкотемпературном синтезе (500 °C) образуется неустойчивая перовскитовая фаза в интервале концентраций 0,1  $\leq x \leq 0,9$ , которая переходит в фазу гексагонального BaTiO<sub>3</sub> после отжига при 600 °C. В составах системы твердых растворов Pb((Ti<sub>1</sub> \_ xMn\_x)O\_3 образуются неравновесные состояния перовскитовых фаз со спонтанной деформацией, зависящей от x, что делает эти составы перспективными для применения в качестве сегнетомагнетиков.

#### Введение

В настоящее время активно проводится поиск новых материалов, имеющих одновременно сегнетоэлектрические и магнитные свойства [1-4]. Особый интерес представляют исследования изменений свойств при переходе от макрокристаллических к нанокристаллическим состояниям таких материалов [5, 6]. Как показано в многочисленных публикациях, с переходом в нанокристаллические состояния сегнетоэлектрические свойства резко подавляются [7—9], а в ряде случаев имеют место реконструктивные изменения с резкими изменениями свойств [10-12]. Наноразмерные эффекты в ферромагнетиках практически до настоящего времени не изучались. В последние два десятилетия изучение мультиферроиков (сегнетоэлектриков) в основном проводится на кислородно-октаэдрических структурах с атомами Mn, Fe, Co, находящихся в октаэдрическом окружении кислородных атомов. Наиболее активно изучаются системы типа (A'A")МnO<sub>3</sub> (A' – редкоземельные элементы, А" — щелочные металлы) [13, 14], а также

системы твердых растворов типа  $A(B'_{1-x} Mn_x)O_3(A-Ba, Pb; B' - Ti)$  [15, 16].

При изучении составов системы Ва(Ті<sub>1 – x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>  $(0,04 \le x \le 0,50)$  [15] установлено, что в результате высокотемпературных отжигов при комнатной температуре стабилизируется структура типа гексагонального  $BaTiO_3(h)$ . Эти составы имеют высокие значения ряда диэлектрических параметров, привлекательных для применения в устройствах микроволновой техники. Однако в работе [15] проблема существования в этих составах магнитных свойств не обсуждается. Качественные характеристики сосуществования магнитных и сегнетоэлектрических свойств приведены в работе [16] для составов системы  $Pb(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  (0  $\leq x \leq 0,35$ ). Как показано в работе [16], в этих составах наблюдается уменьшение спонтанной деформации при увеличении концентрации Mn. Такой же результат получен в работе [17] при изучении составов  $Pb(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$  (x = 0,1; 0,3; 0,5), а также измерены диэлектрические и магнитные свойства.

Целью настоящей работы являлось определение критических условий приготовления составов систем  $Ba(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  и  $Pb(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  ( $0,1 \le x \le 0,9$ ) со стабилизацией устойчивых фазовых состояний перовскитовой структуры.

#### Эксперимент

Для изготовления образцов твердых растворов  $Ba(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  и  $Pb(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  на первой стадии получали гели путем смешивания ВаО и PbO со сложными гидроксидами Ті и Мп типа  $\alpha$ -Ti<sub>1 – x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>xzH<sub>2</sub>O. Сложные гидроксиды предварительно были получены смешиванием α-титановой кислоты с нитратом Mn в соответствующих концентрациях. Приготовленные гель-смеси высушивались и отжигались при разных температурах: образцы системы Ba(Ti<sub>1 - x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> - при 500 и 600 °С, а системы  $Pb(Ti_{1-x}Mn_{x})O_{3}$  — при 500 и 700 °С. Все отжиги проводились в течение двух часов. Полученные порошковые образцы изучены при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр) в режиме пошагового сканирования дифракционных профилей в интервале  $20 \le 2\Theta \le 60^{\circ}$ . Обработка экспериментальных данных проводилась методом полнопрофильного анализа с использованием компьютерной программы Powdercell 2.3.

#### Результаты и их обсуждение

Как известно, варьированием условий приготовления можно получить  $BaTiO_3$  при комнатной температуре либо с тетрагональной перовскитовой структурой с объемом ячейки  $V_0 = 64,32$  Å<sup>3</sup>

(метод твердофазного высокотемпературного синтеза), либо с кубической перовскитовой ячейкой с объемом  $V_1 = 64,58$  Å<sup>3</sup> (синтез из смеси TiO<sub>2</sub>) с  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  отжигом при T = 500 °C), либо с гексагональной структурой (*h*-BaTiO<sub>3</sub>) с объемом ячейки, приведенным на одну молекулу ABO<sub>3</sub> ( $V_{ABO_3}$ ),  $V_2 = 66,63$  Å<sup>3</sup> (закалка после отжига при T > 1460 °C). Сравнение при комнатной температуре объемов ячеек показывает, что  $V_2 > V_1 > V_0$ . Увеличение  $V_1$  по сравнению с  $V_0$  соответствует известному наноразмерному эффекту, согласно которому уменьшение размеров кристаллитов сегнетоэлектрического BaTiO<sub>3</sub> приводит к увеличению объема ячейки при комнатных температурах и к снижению температуры ниже комнатной фазового перехода из параэлектрической кубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную [14]. Структура *h*-BaTiO<sub>3</sub> более рыхлая  $(V_2 > V_1)$ , чем структура перовскитовой фазы ВаТіО<sub>3</sub> в связи с замораживанием высокотемпературных вакансий структуры по кислороду.

Изучение составов систем  $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ , отожженных при 500 и 600 °С, показало, что в результате отжига при 500 °С все составы (за исключением состава с x = 0,6) при комнатной температуре имеют перовскитовую структуру (BTMO-I). После отжига при 600 °С оказалось, что все составы (BTMO-II) характеризуются фазой гексагонального BaTiO<sub>3</sub>.

В табл. 1 приведены основные структурные характеристики образующихся фаз в составах Ва(Ti<sub>1 – x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> после их отжига при 500 и 600 °C. Можно видеть, что составы BTMO-I (0,1  $\leq x \leq 0,4$ ) характеризуются тетрагональной ячейкой с уменьшением спонтанной деформации (c/a - 1) при увеличении x, что соответствует уменьшению спонтанной поляризации  $P_s$ . Составы с 0,5  $\leq x \leq 0,9$  — кубические. Объемы ячеек составов BTMO-I при варьировании x меняются незначительно. Составы BTMO-II (после отжига при 600 °C) со структурой типа h-ВаТiO<sub>3</sub> характеризуются заметным увеличе-

нием  $V_{ABO_3}^{(h)}$  с увеличением *x*.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1, с результатами работы [15] обнаруживает резкое противоречие, если в работе [15] установлено, что с увеличением концентрации Mn в составах Ва $(Ti_{1 - x}Mn_x)O_3$  (0,02  $\leq x \leq 0,50$ ) объем  $V_2$  уменышается, то в нашем эксперименте  $V_2$  (0,1  $\leq x \leq 0,9$ ) — увеличивается. Авторы работы [15] объясняют наблюдаемую зависимость  $V_2(x)$  различием ионных радиусов  $R_{Ti}^{4+}$  (0,605 Å) и  $R_{Mn}^{4+}$  (0,530 Å) при обра-

зовании неупорядоченных твердых растворов. Наблюдаемое нами увеличение  $V_2(x)$  можно объяс-

Таблица 1

Концентра- ция Mn, <i>х</i>		T = 3	500 °C	$T = 600 \ ^{\circ}{ m C}$					
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c</i> / <i>a</i> - 1	<i>V</i> , Å	<i>a<sub>h</sub></i> , Å	<i>c<sub>h</sub></i> , Å	$V^{(h)}_{ABO_3}$ , Å <sup>3</sup>		
0,1 0,2	4,064* 4,081	4,106 4,107	0,010 0,006	67,81 68,40	5,743 5,733	14,058 14,029	66,92 65,55		
0,3	4,082	4,098	0,004	68,28	5,739	14,034	66,71		
0,4	4,078	4,088	0,002	67,98	5,749	14,108	67,295		
0,5	4,080	_	0	67,92	5,750	14,109	67,323		
0,6		-	_**		5,761	14,102	67,548		
0,7	4,084	—	0	68,12	5,784	14,107	68,113		
0,8	4,078	—	0	67,82	5,783	14,156	68,325		
0,9	4,086	—	0	68,22	5,783	14,232	68,692		
* Ошибка при определении параметров ячейки составляет $\pm 0,001$ Å. ** Образец с $x = 0,6$ является неоднофазным.									

Параметры ячеек Ва(Ti<sub>1 - x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> при комнатной температуре, приготовленные отжигом при 500 и 600 °C

нить закономерными изменениями валентного состояния Mn (Mn<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  Mn<sup>3+</sup>) с образованием дефектов по кислороду, которые приводят к увеличению  $V_2$  за счет большего ионного радиуса Mn<sup>3+</sup> (0,70 Å) при образовании твердых растворов. Данные различия являются следствием разных условий отжига образцов: в работе [15] отжиг проводился при 1450 °C, в данной работе (*h*)-фазы составов твердых растворов получены отжигом при 600 °C.

В табл. 2 представлены основные структурные параметры составов системы  $Pb(Ti_{1 - x}Mn_{x})O_{3}$  после отжига исходных гельных смесей при 500 °С (РТМО-I) и 700 °С (РТМО-II). Расшифровка рентгенограмм показала, что в образцах РТМО-I с  $0,1 \le x \le 0,4$ , кроме основной тетрагональной перовскитовой фазы, присутствует незначительное количество Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В составах с  $0,5 \le x \le 0,7$  обнаруживается псевдокубическая перовскитовая фаза. В образцах с x = 0,8 и 0,9 наблюдаются лишь фазы Pb<sub>3</sub>Mn<sub>7</sub>O<sub>15</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В системе РТМО-II перовскитовые фазы наблюдаются в составах с  $0,1 \le x \le 0,9$ . Фаза состава с x = 0,8 — тетрагональная, в составе с x = 0,9 она — псевдокубическая. Наряду с перовскитовой фазой в образцах составов с x = 0,8 и 0,9 присутствует примесная фаза Pb<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub>.

Можно видеть, что концентрационный интервал образования твердых растворов с перовскитового типа структурой зависит от температур отжига с увеличением температуры отжига от 500 до 700 °C он увеличивается от  $0,1 \le x \le 0,7$  до  $0,1 \le x \le 0,9$ . Кроме того, увеличение температур отжига от 500 до 700 °C приводит к увеличению концентрационного интервала существования при комнатной температуре тетрагональной фазы в составах РТМО-II (до x = 0,8) по сравнению с составами РТМО-I (до x = 0,4) (рис. 1). Соответственно отжиг при 700 °C (по сравнению с отжигом при 500 °C) приводит к увеличению значений спонтанных деформаций (c/a - 1) в составах при комнатной температуре.

Структурные параметры твердых растворов Pb(Ti1 - , Mn, )O3, приготовленные отжигом при 500 и 700 °C

Структурные параметры кристаллических фаз		Концентрация х								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$T = 500 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	$a_T$ , Å $c_T$ , Å $c_{-/a_{-}} = 1$	3,915 4,103 0.048	3,924 4,100	3,930 4,096 0.042	3,927 4,034 0,029	3,919*	3,911*	3,906*		
	$V_T, Å^3$	62,9	63,1	63,3	62,3	60,2*	59,8*	59,6*	_	_
<i>R</i> <sub>p</sub> -фактор, %		3,71	3,83	3,78	3,91	4,00	4,10	4,21	_	_
$T = 700 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	$a_T, \text{ Å} \\ c_T, \text{ Å} \\ c_T/a_T - 1 \\ V_T, \text{ Å}^3$	3,904 4,118 0,055 62,8	3,911 4,096 0,047 62,7	3,905 4,064 0,041 62,0	3,921 4,076 0,040 62,7	3,908 4,051 0,037 61,9	3,896 4,015 0,031 60,9	3,923 4,050 0,032 62,3	3,912 4,018 0,027 61,5	3,946*  61,4*
<i>R<sub>p</sub></i> -фактор, %		3,95	3,86	4,12	3,90	4,93	3,06	7,05	**	**

\* Параметры элементарной ячейки, соответствующие псевдокубической фазе.

\*\* Наличие примесной фазы Pb<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>O<sub>17</sub> не дает возможности корректно обработать дифракционные профили.

Таблина 2



Рис. 1. Зависимость спонтанной деформации (c/a - 1) для системы Pb((Ti<sub>1 - x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> PTMO-I (кривая *1*) и PTMO-II (кривая *2*) от концентрации марганца

На рис. 2, а, б представлены зависимости полуширин дифракционных отражений типа 002<sub>т</sub> и 200<sub>т</sub> тетрагональной (В(002<sub>т</sub>) и В(200<sub>т</sub>) и  $200_{c}(B(200_{c}))$  — псевдокубической фаз от *x* составов РТМО-І и РТМО-ІІ. Можно видеть, что B(002<sub>т</sub>) значительно превышает B(200<sub>т</sub>). Это в первую очередь отражает влияние дефектов структуры на значения спонтанной поляризации  $P_{\rm s}$  в различных кристаллитах, что и проявляется в вариациях параметра  $c_{\rm T}$  ячейки, вдоль которого направлен вектор **P**<sub>s</sub>. Достоверность полученных результатов подтверждается и небольшими значениями полнопрофильного фактора недостоверности распределения структурных параметров (R<sub>n</sub>) (см. табл. 2). Увеличение полуширин В(002, с увеличением х связано, скорее всего, с увеличением концентрации дефектов структуры по кислороду за счет переходов Mn<sup>4+</sup> и Mn<sup>3+</sup>. Поэтому очевидна корреляция между увеличением концентрации дефектов и уменьшением значения спонтанной деформации (см. рис. 1).

Так как в данной работе главное внимание было сосредоточено на изучении закономерностей формирования в системах РТМО (и ВТМО) перовскитовых сегнето(магнето)электрических фаз, приготовление керамических образцов для измерений диэлектрических и магнитных свойств не входило на данном этапе в задачи работы. Это, в частности, было связано с тем, что перовскитовая структура в системе ВТМО неустойчива. Она, как показано выше, при  $T_{\text{отж}} > 600$  °С переходит в фазу гексагонального BaTiO<sub>3</sub>. Поэтому приготовление соответствующих керамических образцов с перовскитовой структурой представляет отдельную задачу. Спекание образцов системы на данном этапе исследований также требует дополнительных исследований в связи с тем, что высокотемпературное спекание



Рис. 2. Зависимости полуширин дифракционных отражений  $B(002_{T})$  и  $B(200_{T})$  тетрагональной и  $B(200_{c})$  псевдокубической перовскитовых фаз от концентрации марганца *x* для системы Pb((Ti<sub>1 - x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>:



свинецсодержащих перовскитов зачастую сопровождается изменением стехиометрии составов и/или изменениями структур.

Сравнение полученных нами результатов с результатами работы [16, 17] показывает, что структурные состояния составов системы РТМО зависят от условий приготовления. Формирование устойчивых при комнатной температуре тетрагональных перовскитовых фаз однозначно предполагает наличие в составах с  $0,1 \le x \le 0,8$  сегнетоэлектрических фазовых переходов выше комнатных температур, что и подтверждено экспериментально в работах [16, 17]. Кроме того, наличие магнитных фазовых переходов в составах с x = 0,1; 0,3; 0,5, по данным работы [17], позволяет отнести составы системы РТМО к сегнетомагнетикам с температурами Кюри и Нееля значительно выше комнатной температуры, что и делает их перспективными для дальнейших исследований.
#### Заключение

Разработка и создание сегнетомагнитных материалов на основе системы твердых растворов  $Pb(Ti_{1 - x}Mn_{x})O_{3}$  представляются перспективными в связи с тем, что в составах системы  $Pb((Ti_{1 - x}Mn_{x})O_{3}$  сегнетоэлектрические и магнитные фазовые переходы происходят значительно выше комнатных температур. Исследование сегнетоэлектрических и магнитных свойств составов системы  $Ba(Ti_{1 - x}Mn_{x})O_{3}$  осложнено невысокими температурами стабилизации перовскитовых фаз, что обусловливает специальное изучение путей создания композитных материалов.

#### Список литературы

1. Filippetti A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites / A. Filippetti, N. A. Hill // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 65. P. 195120.

2. **Kimura T.** Magnetic control of ferroelectric polarization // T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura // Nature. – 2003. – V. 426. P. 55–@.

3. Cheong S. W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroe-lectricity / S. W. Cheong, M. Mostovoy // Nature Materials. -2007. - V. 6. P. 13-20.

4. Van Aken B. B. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub> / B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, N. A. Spaldin // Nature Materials. -2004. - V. 3. P. 164–170.

5. **Chattopadhyay S.** Investigation of size effects in magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> / S. Chattopadhyay, S. D. Kelly, V. R. Palkar, L. Fan, C. U. Segre // Phys. Scr. – 2005. – V. T115. P. 709–713.

6. **Ren Z.** Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped PbTiO<sub>3</sub> nanocrystals / Z. Ren, Gang Xu, Xiao Wei, Yong Liu, Xiaohong Hou, Piyi Du, Wenjian Weng, Ge Shen, Gaorong Han // Appl. Phys. Lett. -2007. -V. 91. P. 063106.

7. Ishikawa K. Size effect on the ferroelectric phase transition in  $PbTiO_3$  ultrafine particles / K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada // Phys. Rev. B. -1987. - V. 37. P. 5852-5855.

8. Ishikawa K. Surface relaxation in ferroelectrics perovskites / K. Ishikawa, T. Uemori // Phys. Rev. B.  $-1999. - V. 60. - N_{\rm P} 17. - P. 11841-11845.$ 

9. Кофанова Н. Б. О размерных эффектах в титанате бария / Н. Б. Кофанова, Ю. А. Куприна, М. Ф. Куприянов // Известия РАН, Серия физическая. — 2002. Т. 66. — № 6. С. 839—841.

10. **Scott J. F.** The Physics of Ferroelectric ceramic thin films for memory applications / J. F. Scott // Ferroelectrics Review. – 1998. – V. 1. N 1. P. 1–130.

11. Веневцев Ю. Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Веневцев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов. М.: Химия, 1985. 256 с.

12. **Крыштоп В. Г.** Структурный переход от вакансионноупорядоченного тетрагонального перовскита к тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзе на примере Na<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub> / В. Г. Крыштоп, М. Ф. Куприянов, Е. К. Карпенко // Кристаллография. — 2005. — Т. 50. В. 4. С. 617—621.

13. **Рудская** А. Г. Фазовые состояния  $Pr_{0,7}Cd_{0,3}MnO_3$ и  $Pr_{0,7}Bi_{0,3}MnO_3$  / А. Г. Рудская, Л. Е. Пустовая, Н. Б. Кофанова, М. Ф. Куприянов // Журнал структурной химии. — 2006. — Т. 47. № 4. С 726—730.

14. Salamon M. B. The physics of manganites: structure and transport / M. B. Salamon, M. Jaime // Rev. Mod. Phys. - 2001. - V. 73. P. 583–628.

15. **Wang S. F.** Hexagonal Ba $((Ti_{1} - _xMn_x)O_3$  ceramics: Microstructural evolution and microwave dielectric properties / Sea-Fue Wang, Ya-Chi Hsu, Jinn P. Chu, Cheng-Hui Wu // Appl. Phys. Lett. — 2006. — V. 88. P. 042909.

16. **Stoupin S.** High concentration manganese doping of ferroelectric  $PbTiO_3 / S$ . Stoupin, S. Chattopadhyay, T. Bolin, C. U. Segre // Solid State Commun. -2007. - V. 144. P. 46–49.

17. **Kumar M.** Study of dielectric, magnetic, ferroelectric and Magnetoelectric properties in the  $PbMn_xTi_1 - xO_3$  system at room temperature / M. Kumar, K. L. Yadav // J. Phys.: Condens. Matter. - 2007. - V. 19. N 24. P. 242202.

#### УДК 621.382

#### Л. В. Курганская,

Самарский государственный университет

#### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР *n*-SiC/*p*-Si И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В 8-МИЛЛИМЕТРОВОМ СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

Проведено исследование радиоэлектрического эффекта в гетероструктурах n-SiC/p-Si в диапазоне 40 ГГц. Установлено, что вольт-ваттная характеристика образцов линейна в диапазоне от 0 до 3 Вт СВЧ мощности.

#### Введение

Переход от традиционных полупроводниковых материалов к широкозонным обусловлен требованиями создания надежных приборов, способных

работать в экстремальных условиях. Карбид кремния (SiC) благодаря своим электрофизическим свойствам и разработанности технологии подложечного материала вышел на одно из ведущих мест по созданию на его основе приборов СВЧ-диапазона [1]. Особым интересом пользуется кубический карбид кремния (3C-SiC) как единственный политип этого материала β-модификации ввиду его уникальных электрофизических и оптических свойств, сохраняющихся при высоких температурах. Гетероэпитаксиальное выращивание 3C-SiC на кремниевых подложках позволило решить проблему получения этого материала в виде образцов больших размеров, пригодных для серийной полупроводниковой технологии.

В данной работе проводилось исследование полупроводникового измерителя на основе гетероэпитаксиальной структуры *n*-3C-SiC/*p*-Si. Установлена зависимость выходного напряжения от подаваемой мощности в 8-миллиметровом диапазоне СВЧволны.

### 1. Технология изготовления гетероструктур *n*-3C-SiC/*p*-Si

В ходе выполнения данной работы были изготовлены полупроводниковые преобразователи. В качестве исходной подложки для изготовления преобразователей использовался кремний (Si) размером 20 × 20 мм проводимости дырочного типа, ориентацией (100), толщиной 360...450 мкм.

Для формирования геометрии рабочей области n-3С—SiC исходная пластина p-Si окислялась на воздухе в диффузионной печи при температуре 1100 °C в течение 6 ч. Затем подложки SiO<sub>2</sub>/Si покрывали с рабочей стороны защитным слоем. После этого вытравливали окна размерами ( $a \times b$ ) 4,0 × 2,0 мм, пластины промывали в HF и подвергали очистке путем кипячения в парах ацетона (рис. 1). Рост карбидокремниевой пленки на кремниевой подложке происходил с обеих сторон в процессе гетероэпитаксии, при этом карбид кремния с нерабочей стороны удаляли с помощью травителя (HNO<sub>3</sub> : HF = 4:1) [2]. После этого пластина разрезалась на отдельные чувствительные элементы (рис. 2).

Следующий этап технологического процесса — получение омических контактов к карбиду кремния.

При изготовлении омических контактов в работе были использованы следующие рекомендации:

1) контактный материал выбирали, исходя из его работы выхода: для полупроводника *n*-типа — металл с работой выхода меньше, чем у полупроводни-





Рис. 3. Рабочая камера магнетронной распылительной системы ВУП-5М:

1 — рабочий объем; 2 — магнетрон; 3 — съемная мишень; 4 подложкодержатель; 5 — зажим; 6 — подложка; 7 — заслонка; 8 — плазма тлеющего разряда; 9 — ручка для вращения заслонки в рабочем объеме; 10 — ручка для вращения подложкодержателя в рабочем объеме; 11 — водяной шланг; 12 — кран напуска рабочего газа; 13 — высоковольтный ввод; 14 — откачка диффузионным насосом

ка; для полупроводника *p*-типа — металл с бо́льшей работой выхода;

2) кроме того, контактный материал выбирали по его примесным свойствам в объеме полупроводника: для полупроводника *n*-типа — металл, создающий донорную примесь в полупроводнике; для полупроводника *p*-типа — металл, создающий акцепторную примесь;

3) поверхность полупроводника в области контакта подвергалась шлифованию поверхности без последующего травления.

Как правило, третий пункт используется, когда первые два не дают желаемого результата. Выбор основного металла, используемого для изготовления омических контактов, определялся не только значением работы выхода, но и механическими и температурными свойствами.

Следуя перечисленным пунктам, никелевые контакты к карбиду кремния изготовлялись методом магнетронного распыления. Магнетронное распыление проводилось на установке ВУП 5М, оснащенной магнетроном постоянного тока (рис. 3).





НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008



Рис. 5. Вольт-амперная характеристика контактов к чувствительному элементу на n-3C-SiC/p-Si



Рис. 6. Принципиальная схема установки для исследования радиоЭДС:

1— генератор СВЧ; 2— ферритовый вентиль; 3— аттенюатор; 4— измерительная линия ИВЛ-140; 5— микровольтметрВ7-21; 6— измерительная головка (рис. 7); 7— ваттметр МЗ-13/1; 8 ответвитель; 9— согласованная нагрузка

Процесс напыления происходил в течение 4,5 мин при заданной силе тока разряда 50 мА и напряжении 200 В.

В результате были получены гетероструктуры *n*-3C—SiC/*p*-Si с никелевыми контактами (рис. 4). В качестве выводов использовалась тонкая золотая проволочка. Контакт между выводами и напыленным никелем осуществлялся с помощью двухэлектродной сварки короткими импульсами тока, длительностью 3...5 с.

Свойства контактов исследовались на постоянном токе на характериографе типа TR-4805. Все исследуемые образцы имели линейную вольт-амперную характеристику (рис. 5).

## 2. Исследование свойств омических контактов в СВЧ-диапазоне

Исследования проводились в 8-миллиметровом СВЧ-диапазоне на установке, блок-схема которой представлена на рис. 6.

Измерения проводились при двух направлениях падающей СВЧ-волны относительно положения полупроводникового преобразователя (прямое и обратное). Расположение чувствительного элемента менялось для выявления прямой и обратной зависимости выходного напряжения от уровня СВЧ-сигнала. По этим зависимостям определялись свойства контактов.



Рис. 7. Положение чувствительного элемента в измерительной головке



Рис. 8. Вольт-ваттная характеристика контактов к датчику на структуре *n*-3C-SiC/*p*-Si (1 — прямое направление СВЧ-волны, 2 — обратное направление СВЧ-волны)

Из вольт-ваттной характеристики (рис. 8) видно расхождение зависимостей выходного напряжения с полупроводникового преобразователя от мощности СВЧ-сигнала для прямого и обратного направления СВЧ-волны.

Это объясняется тем, что в результате внесенной неоднородности в волновод проявляется неодинаковый разогрев чувствительного элемента в связи с соизмеримостью длины волны и его линейных размеров, что приводит к возникновению термоЭДС.

#### Заключение

Таким образом, используя методы проверки свойств контактов на постоянном токе и в диапазоне СВЧ-волны, можно определить свойства контактов к гетероструктурам *n*-3C-SiC/*p*-Si. Результаты исследования показали, что на контакты в СВЧ-диапазоне к датчику накладывается напряжение термо-ЭДС, это обусловлено геометрией контактов. На постоянном токе данное явление не наблюдается.

Установлено, что в полученных в данной работе гетероструктурах *n*-3C-SiC/*p*-Si возникает ЭДС радиоэлектрического эффекта на частоте 40 ГГц. Вольт-ваттная характеристика линейна в динамическом диапазоне 0-0,5 Вт. Влияние омических контактов на выходной сигнал преобразователя было устранено путем их расположения вне зоны действия СВЧ волны. Полученные в данной работе гетероструктуры могут быть использованы для создания измерителей мощности 8-миллиметрового СВЧ-диапазона.

#### Список литературы

1. Зеленин В. В., Корогодский М. Л., Лебедев А. А. Некоторые аспекты газофазной эпитаксии карбида кремния //

УДК 620.193/.197+621.52

Е. А. Деулин, д-р техн. наук, проф., Абдуджаббор М. Мирзоев, Абдугаффор М. Мирзоев, МГТУ им. Н. Э. Баумана, e-mail:deulin@bmstu.ru,jmirzoev@mail.ru

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ПОЯВЛЕНИЯ "ВОДОРОДНОЙ БОЛЕЗНИ" В МАТЕРИАЛЕ ТРУБ ΜΑΓИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ И РАЗРАБОТКА ВАКУУМНЫХ МЕТОДОВ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Исследован процесс "наводораживания" металлических (в основном стальных) труб магистральных газопроводов в результате проникновения в материал трубы водорода, вызывающего в дальнейшем "коррозионное растрескивание под напряжением" стенок трубы и ее усталостное или механическое разрушение со временем.

Одним из главных условий устойчивого развития газовой отрасли является обеспечение надежности и эффективности эксплуатации газотранспортных предприятий. Данные проблемы тесно связаны с задачей снижения производственных затрат на проведение ремонтных мероприятий. Значительное повышение стоимости восстановительных (ремонтных) работ и запасных частей диктует необходимость внедрения новых современных технологий технического обслуживания.

В России эксплуатируется система магистральных газопроводов протяженностью 152,8 тыс. километров (на конец 2004 г.).

вые было выдвинуто предположение о том,

Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 10. C. 1169-1171.

2. Комов А. Н., Чепурнов В. И., Воловик А. Н., Щербак А. В. Моделирование диффузионного механизма формирования эпитаксиального β-SiC/Si. Самара: Самарский государственный университет. 2003. 5 с. Рукопись деп. в ВИНИТИ РАН.

3. Айрапетян С. В., Тарасов В. Д. Исследование распределения подвижности и концентрации носителей тока по глубине неоднородного слоя методом Ван-дер-Пау // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. Вып. 1. C. 208-210.

4. Горбачев В. В., Спицина Л. Г. Физика полупроводников и материалов. М.: Металлургия. 1982.

вода может происходить по той же схеме, которая имеет место при так называемом "сухом" трении металлических поверхностей друг о друга.

#### Теоретические основы

Авторы считают данное предположение справедливым, учитывая, что течение газа по трубопроводу сопровождается микро- и наноконтактными взаимодействиями пылинок и молекул газа со стенкой трубы (рис. 1), при этом общая физическая картина этих взаимодействий аналогична картине при "сухом" трении и также сопровождается растворением сорбируемых газов (водорода и дейтерия) в металле трубы.

Так как сам процесс растворения водорода в толще трубы протекает достаточно медленно, то процесс можно описать уравнением нестационарной диффузии (2-й закон Фика). Диффузия в полуограниченный образец через поверхность (x = 0, рис. 2), на которой поддерживается посто-



Авторами данного исследования впер- Рис. 1. Схема взаимодействия молекул и микрочастиц пыли газового потока с внутренней стенкой газопровода в околосварной зоне трубопровода:

1-2- звенья трубопровода; 3- сварной шов; 4-5- защитное покрытие; что наводораживание металла трубопровода 6 – потенциально опасная зона;  $d_0$ ,  $d_1$  – внутренний и наружный диаметры при течении потока газа внутри трубопро- трубопровода соответственно; х – расстояние от внутренней поверхности стенки трубы

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008



Рис. 2. Расчетные кривые изменения со временем ( $\tau_1 = 1$  месяц,  $\tau_2 = 1$  год,  $\tau_3 = 20$  лет) распределения концентрации растворенного в металле трубы водорода, рассчитанные по глубине x от внутренней поверхности трубы; 1 — материал трубы газопровода

янная концентрация  $C_0$ , не зависящая от времени ( $C(0, t) = C_0$ ), определяется формулой

$$C_{\rm H}(x, t) = (C_{surfH} - C_i) \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) + C_i$$

где  $C_{surfH}$  — концентрация атомов водорода в первом монослое сорбата;  $C_i$  — начальная концентрация водорода в объеме металла; D — коэффициент диффузии; x — расстояние от поверхности в глубь металла; t — время.

По данному закону были получены теоретические расчеты, которые показывают, как ведет себя водород со временем. Расчет был сделан для 1 месяца, 1 года, 20 лет (рис. 2).

#### Эксперимент

Для экспериментальной проверки высказанной гипотезы из околосварной зоны трубы магистрального трубопровода, отслужившего 20 лет, был вырезан образец. Околосварная зона была выбрана как потенциально наиболее опасная с позиций "наводораживания".

Рассмотрим результаты экспериментального исследования процесса наводораживания металла трубопроводов в результате взаимодействия потока газа с транспортной трубой магистрального трубопровода.

Как видно на рис. 3, 4, схема разделки образца, изготовленного из отслужившей свой срок трубы газопровода, была выбрана такой, чтобы обеспечить возможность получения результатов точного химического анализа содержания газа (водорода) в материале исследуемой трубы на атомарно-молекулярном уровне на различных, строго определен-

ных глубинах проникновения (диффузии) газа (водорода) от внутренней поверхности трубы.

В связи с этим для проведения экспериментов была использована установка вторичной ионной массспектрометрии (ВИМС) САМЕСА-4f. Использование этой аналитической



Рис. 3. Схема поперечной разделки "составляющей части" исходного образца на "доли", схема послойной разделки "долей" на четъ ре слоя "окончательных" образцов показана горизонтальными штриховыми линиями. Размеры "окончательного" образца: длина l = 24 мм, ширина h = 10 мм, толщина  $\delta = 3$  мм



Рис. 4. Расположение нумерации индексов "окончательных" образцов относительно координаты х (длины диффузионного пути водорода, измеренной от внутренней поверхности трубопровода)

установки накладывает ограничения на размеры исследуемых образцов. Образец должен помещаться в держателе установки. Это условие выполняется при габаритных размерах образца, вписывающихся в цилиндр диаметром 24 мм и высотой 10 мм. Именно поэтому исходный образец трубы, отслужившей 20 лет, был поделен на составляющие части согласно рис. 3, 4.

В качестве первичного ионного пучка в указанной установке применяются ионы кислорода или цезия. Энергия первичных ионов регулируется в диапазоне от 1 до 100 эВ. Луч первичных ионов методом построчного сканирования "протравливает" на образце квадратное углубление со стороной 250 мкм. Ток первичного пучка 10<sup>-9</sup> А.

Внешний вид "окончательных" образцов представлен на рис. 5.

Результаты ВИМС-анализа представлены на рис. 6.

Из представленных диаграмм видно, что левая x < 5 мкм) и правая (x > 5 мкм) части всех диа-



Рис. 5. Внешний вид "окончательных" образцов, изготовленных в соответствии с индикацией, представленной на рис. 4



Рис. 6. Диаграммы распределения концентрации водорода  $C_{\rm H}(x)$ , растворенного (x > 5 мкм) соответствуют концентрации водорода  $C_{\rm H}(x)$ , растворенного (x > 5 мкм) соответствуют концентрации водорода, успевшего продиффундировать водорода, успевшего продиффундировать сквозь металл трубопровода на глубину x = 0,005-20 мм. Цифры и надписи соответствуют индексации "окончательного" образца (см. рис. 3, 4) = 0,005÷20 мм. В связи с отмеченными









грамм различны по характеру изменения концентрации. Левая часть всех диаграмм (x < 5 мкм) характеризуется резким ростом (примерно в 100 раз, см. диаграмму 131) концентрации водорода, растворяемого у поверхности (x = 0). Этот процесс характеризует механостимулированную диффузию водорода (и дейтерия) в металлах пары трения. В рассматриваемых на рис. 6 случаях резкий рост концентрации водорода, растворяемого непосредственно у поверхностей образцов, вызван процессами механической обработки образцов (фрезерованием и полированием), которые можно рассматривать как варианты механостимулированной диффузии. Правые части диаграмм водорода, успевшего продиффундировать сквозь металл трубопровода на глубину x == 0,005÷20 мм. В связи с отмеченными особенностями диаграмм, представленных на рис. 6, эти и подобные им диаграммы были разделены на две части, как это показано на рис. 7.

Пример диаграммы расчетного распределения концентрации водорода  $C_{\rm H}(x)$ , растворенного в стенке трубы по глубине xпосле 20 лет эксплуатации, представлен на рис. 8. Уровень концентрации  $C_{\rm H}(0)$  соответствует исходной (базовой) концентрации водорода в материале трубы.

#### Обсуждение результатов

Анализ результатов экспериментального исследования процесса наводораживания металлических труб газопроводов в результате трения газа о стенку трубы показывает, что этот процесс вызывает значительное наводораживание металла трубопровода. Так,

после 20-летней эксплуатации исходная концентрация водорода в материале трубы  $C_{\rm H}(x) =$ = 10<sup>18</sup> ат. · см<sup>-3</sup> на глубине x = 2 мм увеличилась до уровня  $C_{\rm H}(x = 2 \text{ мм}) = 3 \cdot 10^{20}$  ат. · см<sup>-3</sup> (см. индекс 14), т. е. в **300 раз**! Та же исходная концентрация на глубине x = 10 мм увеличилась до уровня  $C_{\rm H} =$ =  $2 \cdot 10^{19}$  ат. · см<sup>-3</sup> (см. индекс 13), т. е. в **20 раз**! Та же исходная концентрация на глубине x = 18 мм увеличилась до уровня  $C_{\rm H} = 8 \cdot 10^{18}$  ат. · см<sup>-3</sup> (см. индекс 11), т. е в **8 раз**!

Также авторами была разработана установка для плазменной очистки и дальнейшего нанесения защитного покрытия нанометровой толщины на внутреннюю поверхность магистральных трубопроводов для предотвращения процесса наводораживания. Следует отметить, что нане-





сение пленки может проводиться в полевых условиях.

Изобретение основано на использовании нового метода создания герметичного технологического вакуумного объема внутри потенциально опасной зоны трубопровода, склонной к наводораживанию, а также на использовании технологических устройств, обеспечивающих защиту внутренней поверхности трубы от наводораживания. Герметичный объем создается внутри трубы между вводимыми в трубу герметичными дисками (тарелями). Герметизации конструктивных зазоров, образующихся между внутренней поверхностью рабочей трубы и герметичными дисками, формирующими герметичный вакуумный технологический объем внутри рабочей трубы, достигается использованием атмосферного давления, сжимающего тарели с нажимными дисками и поджимающего уплотнительные прокладки к внутренней поверхности трубы (рис. 9).

#### Выводы

- Проведенные авторами исследования показывают, что процесс трения газа о стенку трубы вызывает значительное (в 10—300 раз) увеличение наводораживания металла трубопровода на глубине до 18 мм, т. е. такой уровень увеличения, который в классической литературе по наводораживанию является исключительным.
- Процесс механостимулированного наводораживания металла трубы является чрезвычайно медленным и малозаметным для классических методов исследования, используемых в металлургии и машиностроении. Поэтому не является удивительным тот факт, что подобные результаты не были получены до сих пор.
- Высокая степень наводораживания трубы в результате механости-

мулированного процесса растворения водорода является чрезвычайно устойчивым и хорошо предсказуемым по качеству и уровню процессом несмотря на то, что разрушение материала трубы в результате этого процесса производит впечатление внезапного события.

#### Список литературы

1. **Гельд П. В., Рябов Р. А.** Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974.

2. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985.

3. Смителлс К. Газы и металлы: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1940.

4. **Морозов Н. А.** Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968.

5. **Deulin E. A., Nevshupa R. A.** Deuterium penetration into the bulk of steel ball of a ball bearing due to it's rotation in vacuum // Applied Surface Science 144–145. 1999. P. 283–286.

6. **Deulin E. A**. Exchange of gases at friction in vacuum // ECASIA'97. John Wiley & sons. Nov. 1997. P. 1170–1175.

# Конструирование и моделирование мнст

УДК 537.612:53.072

**А. С. Басаев**, канд. физ.-мат. наук, НПК "Технологический центр" МИЭТ, Москва, **А. Л. Данилюк,** канд. физ.-мат. наук,

А. В. Андреенко,

В. А. Лабунов, д-р техн. наук, проф., акад. НАНБ, Е. Л. Прудникова,

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, **А. М. Тагаченков**.

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва,

**К. И. Янушкевич**, канд. физ.-мат. наук, Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" г. Минск

#### МОДЕЛЬ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ЦЕМЕНТИТА, КАПСУЛИРОВАННЫХ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ Часть 1

Разработана модель магнитной структуры цилиндрических наночастиц. Получена система уравнений для расчета распределения вихревой намагниченности таких наночастиц в рамках континуального приближения исходя из уравнения Эйлера, минимизирующего полную энергию наноцилиндра. Рассмотрено влияние температуры на рост длины однодоменности цементита в углеродных нанотрубках, равной 6—8 нм при 300 К. Показано, что с ростом температуры от 300 до 450 К длина однодоменности для цементита возрастает в 2,16, а до 470 К — в 3,4 раза.

#### Введение

Ферромагнитные материалы характеризуются наличием доменной магнитной структуры зерен. Домены представляют собой области зерен, спонтанно намагниченные до насыщения. В зависимости от размера зерна материала магнитная структура может быть многодоменной или однодоменной. В случае массивных и тонкопленочных ферромагнетиков, размер зерна которых находится в пределах единиц и десятков микрометров, зерна имеют многодоменную магнитную микроструктуру, возникающую в результате минимизации сум-

марной магнитной энергии образца. В многодоменных материалах взаимодействие с внешним магнитным полем сводится главным образом к смещению границ между доменами. Наноструктурирование ферромагнитного материала приводит к модификации зерен в наночастицы с размерами от десятков до единиц нанометров. В результате существенно изменяются магнитные свойства материала — коэрцитивная сила, магнитная проницаемость, намагниченность насыщения, вид петли гистерезиса [1]. Причина этого состоит в том, что с уменьшением размеров зерен до нанометровых меняется их магнитная структура и осуществляется переход в однодоменное состояние. В результате магнитные векторы атомов ориентируются одинаково в объеме наночастицы, что устраняет потери энергии, возникающие вследствие наличия доменных стенок и соседствующих областей с разными направлениями намагниченности. Такие наноструктурированные ферромагнитные материалы могут демонстрировать отсутствие гистерезиса, обладать суперпарамагнитными свойствами и гигантским магнитосопротивлением [1].

Магнитная энергия однодоменной наночастицы в основном определяется обменным и магнитостатическим взаимодействием, так как существование доменных стенок становится энергетически невыгодным [2]. В однодоменном состоянии преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов (спинов). Однако под действием тепловых флуктуаций наночастица может поменять ориентацию вектора намагниченности в соответствии с термоактивационным механизмом. Вероятность этого процесса высока, если магнитная энергия наночастицы сравнима с энергией тепловых флуктуаций kT. Для устранения флуктуаций вектора намагниченности необходимо, чтобы магнитная энергия наночастицы существенно превосходила величину kT.

Увеличение магнитной энергии наночастиц без изменения их размера возможно за счет роста намагниченности насыщения или энергии анизотропии. Это приведет к росту взаимодействия между ними в наноструктурированном материале, что потребует более сильных полей для перемагничивания наночастиц. Магнитные свойства наноструктурированных материалов существенным образом определяются не только размерами наночастиц и их магнитной наноструктурой, но и магнитным взаимодействием между ними, которое может управляться изменением расстояния между наночастицами, расположенными в материале.

Если между однодоменными ферромагнитными наночастицами создать немагнитные прослойки, например, путем капсулирования их в немагнитную матрицу, то магнитное взаимодействие между ними уменьшится. В результате уменьшится магнитное поле, необходимое для переориентации их магнитного момента. С ростом расстояния между наночастицами магнитная энергия их взаимодействия снижается, обусловливая изменение магнитных свойств материала. В конечном итоге увеличением расстояния между наночастицами можно получить материал, в котором отсутствует магнитное взаимодействие между ними. В этом случае (при прочих равных условиях) магнитное поле, необходимое для переориентации их магнитного момента, будет минимальным, но увеличится вероятность влияния тепловых флуктуаций.

В качестве немагнитной матрицы используют пористые среды. Примером могут служить цеолиты — кристаллические силикаты с внутренними порами хорошо определенных размеров и формы [1]. Другим примером могут служить существующие в природе материалы с молекулярными полостями, заполненными магнитными наночастицами, такие как биологическая молекула — ферритин [1].

Однако использование таких материалов в качестве матриц для капсулирования ферромагнитных наночастиц не позволяет регулировать размеры наночастиц и магнитное взаимодействие между ними из-за невозможности управлять размерами пор и параметрами немагнитных прослоек.

На наш взгляд, наиболее перспективным является использование в качестве немагнитной матрицы массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) — это углеродные молекулы, обладающие уникальным набором специфических свойств: механических, электрофизических, эмиссионных, оптических и химических. Они не перестают удивлять регулярно обнаруживаемыми новыми эффектами и применениями [3].

Одной из особенностей УНТ является возможность их заполнения наночастицами различных материалов, в частности, ферромагнитных [4]. В таких УНТ в зависимости от метода и режимов их синтеза можно получать размер наночастиц до единиц нанометров; толщину стенок УНТ, которые служат в качестве немагнитных разделительных элементов, можно регулировать также в нанометровом диапазоне; состав наночастиц можно изменять от чистого металла различных модификаций до его цементитов и карбидов.

Варьируя размером и составом наночастиц, а также толщиной стенок УНТ, можно оптимизировать магнитные характеристики массивов УНТ по таким параметрам, как плотность магнитной записи или чувствительность к магнитному полю при минимизации флуктуаций вектора намагниченности.

В современных устройствах магнитной памяти основным механизмом записи является намагничивание малой области магнитного носителя в определенном направлении. Уменьшение размера отдельных носителей до единиц нанометров позволит увеличить плотность записи, однако до определенных пределов, поскольку возможна потеря информации вследствие самопроизвольного перемагничивания носителя информации под действием тепловых флуктуаций [5]. Поэтому считается, что плотность магнитной записи вряд ли превысит один терабит на квадратный дюйм [5]. Одним из способов преодоления этого порога является использование ферромагнитных материалов с большой коэрцитивной силой.

Чувствительность датчиков магнитного поля определяется магнитными свойствами материалов. Наибольшей чувствительностью к магнитному полю обладают материалы, характеризующиеся максимальной крутизной зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля, причем крутизна растет с уменьшением размеров наночастиц.

Таким образом, основной проблемой повышения плотности магнитной записи и разработки сверхчувствительных датчиков магнитного поля с использованием нанотехнологий является сочетание требуемой чувствительности к магнитному полю с отсутствием самопроизвольного перемагничивания.

Наиболее перспективным методом синтеза массивов вертикально ориентированных УНТ является метод химического осаждения из паровой фазы (CVD). В работе [4] этим методом получали массивы УНТ с ферромагнитным наполнителем (нанокомпозитом). В этой работе синтез УНТ осуществляли высокотемпературным пиролизом жидкого углеводорода – *p*-ксилола [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] в смеси с летучим катализатором — ферроценом [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] при атмосферном давлении с использованием аргона в качестве газа-носителя. УНТ формировали на поверхности кремниевых подложек КДБ 20 (100), помещенных в трубчатый кварцевый реактор специально созданного оборудования для этих целей. Были найдены режимы синтеза УНТ, при которых они заполнены нанокомпозитом, представляющим собой в основном (более чем на 90 %) цементит Fe<sub>3</sub>C в присутствии небольшого количества Fe и карбида Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. Наличие в УНТ в основном Fe<sub>3</sub>C свидетельствует о том, что в процессе их роста в среде летучего катализатора частицы Fe не просто встраиваются в УНТ, а вступают с химическую реакцию с ней. Fe<sub>3</sub>C представляет собой стабильное соединение, которое, как известно, в массивном поликристаллическом состоянии обладает ярко выраженными ферромагнитными свойствами.

В работе [4] показано, что нанотрубки являются в основном многостенными и имеют внешний диаметр от ~20 до 40 нм, хотя в небольшом количестве присутствуют и одностенные. Наночастицы композита, наполняющего УНТ, имеют главным образом удлиненную цилиндрическую форму диаметром от ~3 до 20 нм и длиной десятки нанометров. Они обладают обратимыми магнитными свойствами в диапазоне температур  $78 \le T \le 720$  К. Частично нанокомпозит в УНТ проявляет суперпарамагнитные свойства. Температура Кюри массива УНТ равна ~480 К.

Коэрцитивная сила подобного нанокомпозита при комнатной температуре составляет порядка 31,83 кА/м и спадает до нуля при нагреве до температуры 450 К [6].

Таким образом, массивы УНТ на основе нанокомпозита Fe<sub>3</sub>C представляют собой перспективный материал для создания надежных, устойчивых к внешним воздействиям и флуктуациям вектора намагниченности устройств магнитной памяти с повышенной плотностью записи, а также магнитных датчиков с высокой чувствительностью к магнитному полю.

Магнитная структура индивидуальных наночастиц различных магнитных материалов явилась предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [7—17]. Однако до настоящего времени не проводились ни теоретические, ни экспериментальные исследования магнитной структуры наночастиц цементита, что не позволяет в полной мере использовать их потенциальные возможности при создании магнитных устройств.

Настоящая работа посвящена моделированию магнитной структуры индивидуальных наночастиц цементита в отсутствие внешнего магнитного поля в зависимости от их размера в области температур 300—470 К.

В работах [7—17] установлено, что в случае однодоменных наночастиц магнитная структура может быть однородной или вихревой. При этом распределение намагниченности в наночастицах зависит от характерной длины однодоменности  $R_0$ [2, 7, 8]:

$$R_0 \approx \frac{0.95}{M_s} \sqrt{10A} \left( Q - \frac{2K}{M_s} - \frac{H}{M_s} \right)^{-1/2},$$
 (1)

где  $M_{\rm s}$  — намагниченность насыщения материала наночастицы; A — константа обменной энергии;

K — константа анизотропии; Q — размагничивающий фактор; H — напряженность внешнего поля.

При размерах наночастицы, превышающих длину однодоменности  $R_0$ , ее намагниченность конфигурируется таким образом, чтобы избежать формирования полюсов на поверхности, что приводит к закручиванию магнитных моментов и формированию вихревой структуры.

Значения величины  $R_0$  для наночастиц переходных металлов (ферромагнетиков) лежат в области десятков нанометров: для железа — 12—20 нм, никеля — 55—60 нм, кобальта — 70 нм [2, 9].

Наночастица цилиндрической формы в зависимости от ее размеров и направления внешнего магнитного поля может находиться в однородном состоянии, когда намагниченность перпендикулярна поперечному сечению наночастицы (перпендикулярное *z*-состояние), однородном состоянии, когда намагниченность параллельна поперечному сечению наночастицы (планарное состояние) и в вихревом состоянии (рис. 1, a-c).



Рис. 1. Геометрия (*a*) и намагниченность ( $\delta - \epsilon$ ) цилиндрической наночастицы:

 $\delta$  — однородное перпендикулярное *z*-состояние; *в* — однородное планарное состояние; *г* — вихревое состояние

Согласно аналитической модели [10], вихревая магнитная структура цилиндрической наночастицы состоит из двух областей: центральной радиусом r < Wи внешней, где W < r < R. Во внешней части вихря вектор намагниченности лежит в поперечном сечении цилиндра. Вертикальная компонента намагниченности, перпендикулярная поперечному сечению цилиндра, всюду близка к нулю, за исключением центральной области, являю-При шейся ядром вихря. ЭТОМ вихревое распределение в ядре слабо зависит от координаты *z* вдоль оси цилиндра. Распределение намагниченности в отсутствие внешнего магнитного поля получается на основе вариационного принципа минимизации полной энергии (обменная плюс магнитостатическая).

Согласно работе [11], вихревое состояние наночастицы является четырехкратно топологически вырожденным, так как поляризация (перемагничивание) центральной и периферийной частей вихря может изменяться независимо. Поэтому наночастица в вихревом состоянии является носителем двух битов информации, в то время как наночастица в однородном состоянии — носитель только одного бита.

Указанные основные свойства вихревого состояния обусловливают качественно различный вид петли гистерезиса наночастиц в зависимости от их размеров и магнитных параметров — от прямоугольной с большим значением коэрцитивной силы до безгистерезисной, включая их комбинации.

Управляя магнитными свойствами наночастиц в однородном перпендикулярном *z*-состоянии, однородном планарном состоянии и вихревом состоянии, можно обеспечить сочетание высокой чувствительности к внешнему магнитному полю и повышенной стойкости к тепловым флуктуациям наноструктурированного материала. В свою очередь, магнитной структурой наночастиц можно управлять, варьируя их размером и составом, а также толщиной разделяющих их немагнитных стенок.

### Модель магнитной структуры цилиндрической наночастицы

Однородная магнитная наноструктура. Для моделирования магнитной структуры цилиндрической наночастицы, которую модельно можно рассматривать как цилиндр, использовали континуальное описание распределения магнитных моментов (спинов) в терминах нормированной намагниченности  $m = M/M_s$ , для которой используется стандартная угловая параметризация [12].

В отсутствие внешнего магнитного поля энергия *E* однородно намагниченного наноцилиндра определяется взаимодействием поверхностных магнитостатических зарядов. Для однородно намагниченного наноцилиндра в плоскости *ху* нормированная на величину  $\pi R^2 L M_s^2$  энергия  $E = 2\pi N_x$  определяется фактором размагничивания  $N_x$  [18]:

$$N_x = \frac{2}{3\pi\varepsilon} \left[ \frac{\varepsilon^2}{m} K(m) + \frac{1 - \varepsilon^2}{m} E(m) - 1 \right], \qquad (2)$$

где  $\varepsilon = L/2R$ ;  $m = 1/\sqrt{1 + \varepsilon^2}$ ; K(m), E(m) — полные эллиптические интегралы первого и второго рода.

Нормированная энергия  $E = 2\pi N_z$  однородно намагниченного цилиндра вдоль оси *z* определяется фактором размагничивания аксиально-симметричной наночастицы:

$$N_{z} = 1 - 2N_{x}.$$
 (3)

Вихревая наноструктура. С ростом размера наноцилиндра относительно величины  $R_0$  происходит искривление намагниченности, и вихревое состояние становится энергетически более выгодным [12]. Для вихревого распределения  $\theta = \theta(\rho)$ ,  $\phi = \chi \pm \pi/2$  нормированная обменная энергия имеет вид [12, 15]

$$w_{ex} = (R/R_0)^2 \int_0^1 d\rho \rho \left[ \left( \frac{d\theta}{d\rho} \right)^2 + \frac{\sin^2 \theta}{\rho^2} \right].$$
(4)

Компоненты намагниченности  $m_z = \cos\theta$ ,  $m_x + im_y = \sin\theta \exp(i\Phi)$  определяются сферическими углами  $\theta$  и  $\Phi$ , которые являются функциями полярных координат в плоскости цилиндра  $\rho$  и  $\chi$ . Нормированная на величину  $\pi R^2 L M_s^2$  магнитостатическая энергия вихревого состояния определяется выражением [15]

$$w_m = \frac{4\pi}{\beta} \int_0^\infty \left( \int_0^1 \cos\theta(\rho) J_0(\rho x) d\rho \right)^2 [1 - \exp(-\beta x)] dx,$$
(5)

где  $\beta = L/R$ ;  $J_0(z)$  — функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

Уравнение Эйлера, минимизирующее полную энергию наноцилиндра  $w_v = w_{ex} + w_m$ , имеет интегро-дифференциальную форму [15]:

$$\frac{d^{2}\theta(\rho)}{d\rho^{2}} + \frac{1}{\rho} \frac{d\theta}{d\rho} - \frac{\cos\theta(\rho)\sin\theta(\rho)}{\rho^{2}} = \left(\frac{R}{R_{0}}\right)^{2} \sin\theta(\rho) \int_{0}^{1} \rho' \cos\theta(\rho') g(\rho, \rho', \beta) d\rho', \quad (6)$$

где магнитостатическое ядро

$$g(\rho, \rho', \beta) = -\frac{4\pi}{\beta} \int_{0}^{\infty} [1 - \exp(-\beta x)] J_{0}(\rho x) J_{0}(\rho' x) dx.$$
(7)

Уравнение (6), решением которого является функция  $\theta(\rho)$ , по мнению многих авторов, может быть проанализировано лишь приближенно [12, 14, 15].

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 –

Причина этого в нелинейном дифференциальном операторе и нелинейном интегральном члене, включающем ядро в виде несобственного интеграла. Последний к тому же плохо сходится из-за наличия затухающих колебательных составляющих. В связи с этим все имеющиеся в настоящее время в литературе результаты моделирования вихревых состояний на основе уравнения (6) получены путем применения пробных функций (*Ansatz*) и, следовательно, являются в той или иной мере приближенными.

Проведенный нами анализ показал, что устранение несобственного интеграла ядра (7) возможно путем применения интегральных преобразований. Первый член ядра (7) преобразуем с помощью интегрального преобразования Бесселя—Ханкеля [19]. В результате получим:

$$g_{1}(\rho, \rho') = -\frac{4\pi}{\beta} \int_{0}^{\infty} J_{0}(\rho x) J_{0}(\rho' x) dx =$$
$$= -\frac{4\pi}{\beta} \frac{1}{(\rho + \rho')\Gamma(1)} F\left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 1; \frac{4\rho\rho'}{(\rho + \rho')^{2}}\right), \qquad (8)$$

где Г — гамма-функция; *F* — гипергеометрическая функция параметров 1/2, 1/2, 1 и аргумента  $v = 4\rho\rho'(\rho + \rho')^{-2}$ . Ряд для функции *F* с параметрами 1/2, 1/2,1 сходится во всем единичном круге, исключая точку v = 1 [20]. Точка v = 1 в (8) достигается только при условии  $\rho = \rho'$ . Вычисление функции (8) возможно до значений аргумента  $v \le (1 - 10^{-13})$  и расходимость при v = 1 не влияет на результаты расчетов. Применяя интегральное преобразование Лапласа [19] ко второму члену в (7), имеем:

$$g_{2}(\rho, \rho', \beta) = -\frac{4\pi}{\beta} \int_{0}^{\infty} \exp(-\beta t) J_{0}(\rho t) J_{0}(\rho' t) dt =$$
$$= -\frac{4\pi}{\beta} \left( \frac{1}{\pi \sqrt{\rho \rho'}} Q_{-\frac{1}{2}} \left( \frac{\beta^{2} + \rho^{2} + {\rho'}^{2}}{2\rho \rho'} \right) \right), \qquad (9)$$

где  $Q_{-1/2}(x)$  — сферическая функция Лежандра второго рода параметра —1/2, которая определяется с помощью гипергеометрической функции [19, 20]. Из (9) получим, что

$$g_{2}(\rho, \rho', \beta) =$$

$$= -\frac{4\pi}{\beta} \frac{1}{\sqrt{\beta^{2} + \rho^{2} + {\rho'}^{2}}} F\left(\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; 1; \left(\frac{2\rho\rho'}{\beta^{2} + \rho^{2} + {\rho'}^{2}}\right)\right). (10)$$

Ряд для функции *F* с параметрами 3/4, 1/4, 1 также сходится во всем единичном круге, исключая точку  $v^* = (2\rho\rho')/(\beta^2 + \rho^2 + {\rho'}^2) = 1$  [20]. Отметим, что указанная точка достигается только в случаях, когда  $\beta = 0$ ,  $\rho = \rho'$ . При  $\beta \neq 0$  она не достигается.

При  $\beta = 0$  расчет гипергеометрической функции возможен до значений аргумента  $z \le (1 - 10^{-13})$ .

Для проверки полученных формул (8) и (10) мы использовали выражение для вспомогательной функции, введенной в [15]:

$$I(\rho, \beta) = \int_{0}^{1} g(\rho, \rho', \beta) \rho' d\rho'.$$
(11)

Для функции (11) существует аналитическое решение при  $\rho = 0$ :

$$I(0, \beta) = (-4\pi/\beta)(1 - \sqrt{\beta^2 + 1} + \beta).$$
(12)

Полученные выражения (8), (10) позволяют точно рассчитывать функцию (11). Преимуществом применения гипергеометрических функций является отсутствие несобственных интегралов, а также простота и универсальность вычислений.

Преобразуем уравнение (6) к уравнению, содержащему линейный интегральный член, путем замены искомой функции  $u(\rho) = \cos\theta(\rho)$ :

$$\frac{1}{1-u^2} \left( \frac{d^2 u}{d\rho^2} \right) + u \left( \frac{1}{1-u^2} \right)^2 \left( \frac{du}{d\rho} \right)^2 + \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{1-u^2} \right) \left( \frac{du}{d\rho} \right) + \left( \frac{u}{\rho^2} - (R/R_0)^2 \int_0^1 (\rho') \rho' g(\beta, \rho, \rho') d\rho' \right) = 0, \quad (13)$$

с граничными условиями: u(0) = 1,  $du/d\rho_{\rho} = 0 = 0$ . Принимая  $1 - u^2 = 1 - 4z^2 = f(z)$ , получим:

$$\begin{pmatrix} 1^2 \\ - \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1' \\ 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ - \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1' \\ 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\$$

$$\left(\frac{dz}{d\rho^2}\right) - \frac{f_z(x)}{f(z)} \left(\frac{dz}{d\rho}\right)^2 + \frac{1}{\rho} \left(\frac{dz}{d\rho}\right) + \frac{1}{2} f(z) U(\rho) = 0; \qquad (14)$$

$$U(\rho) = \left(\frac{u}{\rho^2} + (R/R_0)^2 \int_0^1 u(\rho') \rho' g(\beta, \rho, \rho') d\rho'\right).$$
(15)

Решение нелинейного уравнения (14), согласно [21], соответствует решению уравнения первого порядка, имеющего вид

$$\left(\frac{dz}{d\rho}\right) = f(z)\omega(\rho), \tag{16}$$

где функция ω(ρ) определяется линейным уравнением 1-го порядка:

$$\left(\frac{d\omega}{d\rho}\right) + \frac{\omega}{\rho} + \frac{1}{2} U(\rho) = 0.$$
 (17)

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 –

Интегрируя уравнения (16), (17), получаем:

$$u(\rho) = \frac{C_1 \rho^4 C_2 Y(\rho) - 1}{C_1 \rho^4 C_2 Y(\rho) + 1},$$
(18)

где

 $Y(\rho) = \exp(-2\ln\rho \int \rho U(\rho) d\rho + 2 \int \rho \ln(\rho) U(\rho) d\rho).$  (19) Здесь  $C_1, C_2$  — постоянные.

Полученная система уравнений (15), (18), (19) для расчета распределения вихревой намагниченности в наноцилиндре содержит линейное интегральное уравнение Фредгольма 2-го рода (15) и выражения, связывающие функции  $u(\rho)$  и  $U(\rho)$ .

В данной работе используется континуальное приближение, в котором магнитные параметры должны испытывать термические вариации. Применение континуального приближения для температур до точки Кюри обосновано в работах [22—24]. Рост температуры ведет к уменьшению намагниченности насыщения  $M_S$  и плотности энергии анизотропии K, в то время как значение обменной константы A не меняется.

В работе [4] показано, что рост температуры *T* ведет к уменьшению намагниченности насыщения цементита, капсулированного в УНТ. Проведенный нами анализ показал, что изменение намагниченности насыщения подчиняется закону Блоха, описываемого выражением

$$M_{S}(T) = M_{S}(0)(1 - B_{M}T^{3/2} - C_{M}T^{5/2}),$$

где  $B_M$ ,  $C_M$  — экспериментальные константы;  $M_S(0)$  — намагниченность насыщения при нулевой температуре. Этот закон для цементита в УНТ действует в области температур от 78 K до 400 K.

В области исследуемых нами температур (300— 470 К) провели анализ полученных ранее экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности насыщения [4] и определили, что она описывается моделью Стонера (рис. 2) [25]:

$$M_{S}(T) = M_{S}(0)[1 - (T/T_{C})^{2}]^{1/2},$$
(20)

где *T<sub>C</sub>* — температура Кюри цементита.

Из выражения (20) следует, что в рамках рассматриваемого приближения температурная зависимость длины однодоменности имеет вид

$$R_0(T) = 0.784 R_0(T_0) / \sqrt{1 - (T/T_C)^2}, \qquad (21)$$

где  $R_0(T_0)$  — длина однодоменности при температуре  $T_0 = 300$  K.

Проведенные нами оценки длины однодоменности и ее изменения с ростом температуры показали следующее. По данным различных работ значения обменной константы A и намагниченности насыщения  $M_S$  для цементита лежат в области  $A = (0,42-0,49) \cdot 10^{-11}$  Дж/м,  $M_S = (1,2-1,6) \cdot 10^6$  А/м.



Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности наночастиц цементита в УНТ: 1 — эксперимент; 2 — модель Стонера

На основе этих данных оценка длины однодоменности  $R_0$  для цементита показала, что ее значение лежит в пределах 4—6 нм. Это значение намного ниже, чем в случае величины  $R_0$  для наночастиц переходных металлов (ферромагнетиков): для железа — 12—20 нм, никеля — 55—60 нм, кобальта — 70 нм [2, 9]. Отсюда следует, что наличие в УНТ цементита может привести к созданию магнитной памяти с большей плотностью записи.

#### Заключение

Проведен анализ особенностей магнитных свойств наноструктурированных материалов с учетом наличия немагнитных прослоек между наночастицами.

Показано, что массивы УНТ на основе нанокомпозита Fe<sub>3</sub>C представляют собой перспективный материал для создания надежных, устойчивых к внешним воздействиям и флуктуациям вектора намагниченности устройств магнитной памяти с повышенной плотностью записи, а также магнитных датчиков с высокой чувствительностью к магнитному полю.

Рассмотрены особенности однородного и вихревого магнитных состояний отдельной наночастицы. Разработана модель магнитной структуры цилиндрической наночастицы. Получена система уравнений для расчета распределения вихревой намагниченности цилиндрических наночастиц в рамках континуального приближения исходя из уравнения Эйлера, минимизирующего полную энергию наноцилиндра. Система содержит линейное интегральное уравнение Фредгольма 2-го рода и функциональные выражения. Получены выражения для магнитостатического ядра уравнения Эйлера, содержащие гипергеометрические функции. Рассмотрено влияние температуры на рост длины однодоменности цементита в УНТ. На основе полученных ранее экспериментальных данных по измерению температурной зависимости намагниченности цементита в УНТ показано, что длина однодоменности  $R_0$  для цементита лежит в пределах 4—6 нм.

С ростом температуры от 300 до 450 K значение  $R_0$  для цементита возрастает в 2,16, а до 470 K — в 3,4 раза.

#### Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: ТЕХНОСФЕ-РА, 2005. 336 с.

2. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.

3. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.

4. Басаев А. С., Бохонов Б. Б., Демиденко О. Ф., Лабунов В. А. и др. Синтез и свойства магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3—4.

5. Walter C. Kryder's Law // Scientific American. 2005. V. 293. N 2. P. 20-21.

6. Комогорцев С. В., Исхаков Р. С., Балаев А. Д. и др. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>C, капсулированных в углеродных нанотрубках // ФТТ. 2007. Т. 49. № 4. С. 700-703.

7. Кондорский Е. И. К теории однодоменных частиц // ДАН СССР. 1952. Т. 82. № 3. С. 365—367.

8. **Kondorsky E. I.** On the stability of certain magnetic modes in fine ferromagnetic particles // IEEE Transactions on Magnetics. 1979. V. 15. N 5. P. 1209–1214.

9. **Чернавский П. А.** Новое в магнитных методах исследования металлнанесенных катализаторов // Рос. хим. жур. 2002. Т. XLVI. № 3. С. 19—30.

10. Усов Н. А., Песчаный С. Е. Вихревое распределение намагниченности в тонком ферромагнитном цилиндре // ФММ. 1994. Т. 78. С. 13—24.

11. Hollinger R., Killinger A., Krey U. Statics and fast dynamics of nanomagnets with vortex structure // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2003. V. 261. P. 178–189.

12. **Кравчук В. П., Шека Д. Д.** Тонкий ферромагнитный нанодиск в поперечном магнитном поле // ФТТ. 2007. Т. 49. № 10. С. 1834—1841.

13. **Cowburn R. P.** Magnetic nanodots for device applications // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2002. V. 242–245. Part 1. P. 505–511.

14. **Kravchuk V. P., Sheka D. D., Gaididei Yu. B.** Equilibrium magnetisation structures in ferromagnetic nanorings // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 310. P. 116–125.

15. **Guslienko K. Yu., Novosad V.** Vortex state stability in soft magnetic cylindrical nanodots // J. Applied Physics. 2004. V. 96. N 8. P. 4451–4455.

16. Cowburn R. P., Koltsov D. K., Adeyeye A. O., Welland M. E. Single-Domain Circular Na-nomagnets // Physical Review Letters. 1999. V. 83. N 5. P. 1042–1045.

17. **Ross C. A., Hwang M., Shima M.** et al. Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays // Physical Review. B. 2002. V. 65. P. 144417(1)–(8).

18. **Joseph R. I.** Ballistic Demagnetizing Factor in Uniformly Magnetized Cylinders // J. Applied Physics. 1966. V. 37. N 13. P. 4639–4643.

19. Диткин В. А., Прудников А. П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Физматгиз, 1961. 524 с.

20. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.

21. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971. 576 с.

22. Chubykalo-Fesenko O., Nowak U., Chantrell R. W., Garanin D. Dynamic approach for micromagnetics close to the Curie temperature // Physical Review. B. 2006. V. 74. N 9. P. 094436(1)-(4).

23. Lyberatos A., Guslienko K. Y. Thermal stability of the magnetization following thermomagnetic writing in perpendicular media // J. Applied. Physics. 2003. V. 94. N 2. P. 1119–1129.

24. Nowak U., Mryasov O. N., Wieser R. et al. Spin dynamics of magnetic nanoparticles: Beyond Brown's theory // Physical Review. B. 2005. V. 72. N 17. P. 172410(1)–(4).

25. Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М.: Мир, 1988. 288 с.

#### УДК 541.132

В. М. Агафонов, канд. физ.-мат. наук, доц., А. А. Орел,

Московский физико-технический институт

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛЯРНО-ЭЛЕКТРОННОМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ, СОЗДАННОМ НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Численными методами исследуются процессы конвективного переноса в молекулярно-электронном преобразователе параметров движения, созданном на основе планарных технологий. Приводится математическая постановка задачи, графические результаты расчета физических величин в преобразующей ячейке и рассчитанные при разных геометрических параметрах амплитудно-частотные характеристики перспективных геометрий МЭЯ.

#### Введение

В настоящее время изучение процессов конвективной диффузии в электрохимической ячейке имеет не только теоретическое, но и большое прикладное значение. Разработанные на основе этого явления молекулярно-электронные преобразователи (МЭП) успешно используются в качестве чувствительных элементов современных приборов, регистрирующих механические колебания сверхмалой интенсивности. Например, в результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований на основе МЭП было разработано семейство сейсмоприемников, по совокупности своих характеристик ставших весьма привлекательной альтернативой традиционным механическим приборам, а созданные на принципах молекулярной электроники угловые акселерометры в настоящее время не имеют аналогов в мире, что открывает их широкие перспективы в таких практически важных областях, как мониторинг работы подземного бурового оборудования, 3D-сейсмика, и др.

Передаточная функция МЭП определяется его механической и электрохимической системами, и в общем случае ее вид существенным образом зависит от геометрии преобразующего элемента. В результате проведенных в последние годы работ с использованием как аналитических, так и численных методов, были получены передаточные функции близких к реальным электродных систем, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Так, было получено объяснение экспериментально наблюдаемого спада амплитудно-частотных характеристик на частотах выше диффузионной по закону 1/ω ([1, 2]) и дальнейшее ускорение асимптотики до  $1/\omega^{3/2}$  ([2, 3]). Полученные результаты относятся к практически используемым в настоящее время устройствам, в которых электроды преобразующей ячейки изготовляются из металлической сетки, сплетенной из нитей диаметром от 20 до 200 мкм.

Несмотря на уже достигнутые высокие технические характеристики практических молекулярноэлектронных устройств, проведенные в последние годы теоретические исследования показывают, что возможен дальнейший прогресс, основным инструментом в котором должно стать уменьшение характерных размеров электродного узла МЭП. В частности, в работе [2] было показано, что с уменьшением размера электрода d характерная частота  $f_0$ спада передаточной функции МЭП сдвигается в сторону высоких частот в соответствии с законом  $f_0 \sim 1/d^2$ , что позволяет использовать его в высокочастотной области. Еще в рамках сильно упрощенной одномерной модели Ларкама [4] было теоретически показано, что при частотах, меньших диффузионной частоты  $f_{\rm D} = D/2\pi d^2$ , молекулярноэлектронный преобразователь абсолютно линеен при любых действующих сигналах. В работах [2, 3] была учтена трехмерная структура электродного узла и исследована электродная конфигурация, адекватная реальному преобразователю. Результаты данных работ на современном уровне подтвердили выводы ранней модели Ларкама о возможности радикального повышения динамического диапазона работы МЭП путем уменьшения расстояния между электродами. В работе [5] было показано, что уменьшение межэлектродного расстояния приводит к резкому снижению естественной конвекции в межэлектродном пространстве и, как следствие, уменьшению собственных шумов преобразователя, обусловленных данным явлением. Однако до сих пор эти результаты носили только теоретический характер, поскольку их практическое использование было невозможно в силу технологических ограничений. Переход к микрои нанотехнологиям позволяет преодолеть указанные ограничения. Становится все более ясно, что уменьшение характерных размеров элементов преобразующего узла вполне способно обеспечить качественно более высокие выходные характеристики преобразователя.

Вместе с тем, простое масштабирование известных в настоящее время структур в сторону микрометровых и нанометровых размеров едва ли оправдано, а часто и невозможно с технологической точки зрения. Среди других возможных технологических подходов наиболее перспективным является создание преобразующей электродной ячейки на основе планарных технологий, т. е. путем напыления электродов на некоторую диэлектрическую поверхность и формирования в подложках с нанесенными на них электродами структур каналов, обеспечивающих протекание рабочей жидкости через электродную систему под действием внешних механических воздействий. Такая технология позволит не только существенно улучшить характеристики приборов, но и существенно уменьшить их себестоимость в массовом производстве и обеспечить хорошую воспроизводимость параметров.

В то же время, имеющиеся теоретические модели мало применимы к новым перспективным геометриям преобразующей электродной системы. Имеющийся пробел и призвана устранить настоящая работа, посвященная теоретическому исследованию свойств ячеек, реализуемых в рамках планарных технологий. Приводится общая математическая постановка задачи и результаты численного моделирования процессов массо- и зарядопереноса в жидкостных и твердотельных молекулярноэлектронных микроструктурах планарного типа. Впервые получены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) конфигураций преобразующих ячеек, наиболее перспективных с точки зрения совмещения молекулярно-электронных принципов преобразования сигнала и современных микроэлектронных и наноэлектронных технологий. Результаты работы свидетельствуют о более медленной скорости спада АЧХ ячеек с ростом частоты по сравнению с используемыми ныне. Так, вместо спада АЧХ по закону  $1/f^{3/2}$ , характерного для ячеек с сеточными электродами, получен более медленный закон убывания характеристики:  $1/f^{\alpha}$ , где  $1,0 \le \alpha \le 1,3$ , а точное значение показателя степени зависит от линейных размеров ячейки. Возможность достижения значений α, близких к 1, имеет исключительно важное практическое значение, так как открывает пути к созданию высокочастотных датчиков движения, обеспечивающих интегрирование сигнала на стадии преобразования и получение выходного сигнала, пропорционального измеряемой скорости движущегося объекта без использования электронной коррекции.

#### Постановка задачи

Современный молекулярно-электронный преобразователь представляет собой электродный узел, помещенный в диэлектрическую трубку, заполненную раствором электролита, являющимся рабочей средой для преобразования механического сигнала в электрический ток. Основным элементом преобразования являются четыре электрода два анода (внешние электроды) и два катода (внутренние электроды), включенные по дифференциальной схеме и помещенные в рабочий раствор электролита. Вся система помещается в некоторый корпус с упругими возвращающими элементами, обеспечивающими устойчивость рабочего состояния системы, при котором электроды постоянно погружены в раствор электролита. Если между электродами подана постоянная разность потенциалов, то в неподвижной жидкости между анодом и катодом устанавливается стационарное распределение концентрации активных носителей заряда, ведущее к протеканию постоянного фонового электрического тока. Под внешним воздействием жидкость приходит в движение через преобразующий элемент, вызывая вариации тока, пропорциональные амплитуде внешнего воздействия и являющиеся выходным сигналом преобразователя.

Обычно используемая в молекулярно-электронных преобразующих ячейках (МЭЯ) рабочая жидкость представляет собой раствор, содержащий высокую концентрацию фонового (не участвующего в электродных реакциях) электролита, с небольшой добавкой активного компонента, ответственного за перенос заряда через границу раздела жидкость-металл электрода. Как показано, например, в работе [6] для расчета тока, протекающего в системе, в этом случае достаточно рассматривать потоки активного компонента, учитывая диффузионный и конвективный перенос. Роль фонового электролита сводится при этом к экранированию электрического поля в жидкости и, тем самым, подавлению миграционного переноса зарядов. В такой системе основным уравнением, описывающим перенос активного компонента, является уравнение нестационарной конвективной диффузии, имеющее, в общем случае, вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C - V \cdot \nabla C, \qquad (1)$$

где C — концентрация активных ионов; V — гидродинамическая скорость течения электролита относительно корпуса преобразователя; D — коэффициент диффузии; t — время.

Распределение скоростей, необходимое для решения уравнения (1), может быть получено из уравнений Навье—Стокса (при расчете линейного отклика достаточно использовать приближение малых чисел Рейнольдса) и условия несжимаемости жидкости:

$$\frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial t} = v\Delta \boldsymbol{V} - \frac{\nabla \boldsymbol{P}}{\rho}; \qquad (2)$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{V} = \boldsymbol{0},\tag{3}$$

где v — коэффициент вязкости электролита; *P* — давление;  $\rho$  — плотность.

При наличии на электродах постоянной разности потенциалов во всем объеме электролита установится стационарное распределение концентраций  $C_0$ , постоянное во времени. Малый гидродинамический поток жидкости вызовет искажение установившегося распределения концентраций, характеризуемое добавкой  $C_1$ :  $C = C_0 + C_1(t)$ . Считая, что переменная часть концентрации много меньше постоянной, будем искать линейный отклик системы. Уравнение (1) преобразуется в систему вида

$$\Delta C_0 = 0; \tag{4}$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D\Delta C_1 - V \cdot \nabla C_0.$$
(5)

Система, состоящая из уравнений (4), (5), (2) и (3), в линейном приближении полностью определяет процессы конвективной диффузии, происходящие в ячейке. Для ее решения необходимо прежде всего задать граничные и начальные условия.

Рассмотрим молекулярно-электронную ячейку, состоящую из четырех электродов прямоугольной формы, помещенных на нижней поверхности диэлектрической трубки. Соответствующая схема приведена на рис. 1.

Значения концентраций на электродах получим из соотношения Нернста  $U = \frac{kT}{e} \ln \frac{C_{\kappa}}{C_{a}}$ . Учитывая, что в нашем случае  $eU \gg kT$ , для анодов получаем

 $C_0|_{\vec{r} \in \text{ аноды}} = C_a, \ C_1|_{\vec{r} \in \text{ аноды}} = 0.$ (6)

Аналогично для катодов

$$C_0 \mid_{\vec{r} \in \text{ катоды}} = 0, \ C_1 \mid_{\vec{r} \in \text{ катоды}} = 0.$$
 (7)



Рис. 1. Схематическое представление молекулярно-электронной ячейки, созданной на основе планарных технологий

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008 –

На поверхности диэлектриков будем считать  $\frac{\partial C_0}{\partial y}\Big|_{\vec{r} \in \text{диэл.}} = 0, \frac{\partial C_1}{\partial y}\Big|_{\vec{r} \in \text{диэл.}} = 0,$  что соответствует

отсутствию потоков заряда через диэлектрические поверхности.

Левая и правая границы области открыты и выбираются на достаточном удалении от электродов, чтобы при небольшом смещении этих границ концентрация ионов и скорость потока на них не менялись:

$$\frac{\partial C_0}{\partial x}\Big|_{\vec{r} \in \text{ лев. и прав. гр.}} = 0, \frac{\partial C_1}{\partial x}\Big|_{\vec{r} \in \text{ лев. и прав. гр.}} = 0, (8)$$

где оси направлены так, как показано на рис. 1.

В качестве входного сигнала будем использовать перепад давлений между левой и правой границами области:

$$P|_{\vec{r} \in \text{ лев. граница}} = P_0 Sin(\omega t), \ P|_{\vec{r} \in \text{ прав. граница}} = 0.$$
(9)

Учтем условие прилипания жидкости на твердых поверхностях:

$$\begin{split} V_{x}|_{\vec{r} \in \text{диэл.}} &= V_{x}|_{\vec{r} \in \text{электроды}} = 0, \\ V_{y}|_{\vec{r} \in \text{диэл.}} &= V_{y}|_{\vec{r} \in \text{электроды}} = 0. \end{split} \tag{10}$$

На открытых левой и правой границах области полагаем, что, во-первых, жидкость течет вдоль стенок канала:

$$V_{y}|_{\vec{r} \in \text{ лев. прав. гр.}} = 0,$$
 (11)

и во-вторых, что границы выбраны настолько далеко от электродной системы, что при переходе через них жидкость не меняет свою скорость:

. . .

$$\frac{\partial V_x}{\partial x}\Big|_{\vec{r} \in \text{ лев. и прав. гр.}} = 0.$$
(12)

Подставляя выражение (10) в (2), получаем соотношения для давления на электродах и в диэлектрике:  $v\Delta V = \frac{\nabla P}{\rho}$ . На твердых поверхностях, направленных вдоль оси *x*, будем использовать сле-

дующее граничное условие:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = v \Delta V_y. \tag{13}$$

Аналогично, для тех частей электродов, которые расположены вдоль оси *у*, будет справедливо выражение

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = v \Delta V_x. \tag{14}$$

Кроме того, на две переменные компоненты скорости у нас имеется три уравнения. Вместе с тем, нет ни одного уравнения, явным образом выражающего давление. Поэтому на практике оказалось более удобным использовать приближение слегка сжимаемой жидкости (как это обсуждается, например, в работе [8]):

$$\Delta P = M \operatorname{div} V, \tag{15}$$

где M — число, подобранное, с одной стороны, достаточно большим, чтобы обеспечить практическую несжимаемость жидкости, а с другой стороны, не слишком большим, чтобы не подавить собой другие переменные при арифметических вычислениях.

В качестве выходного сигнала, как это обычно имеет место на практике, рассматривалась амплитуда разностного катодного тока:

$$I(t) = I_{\text{kar2}}(t) - I_{\text{kar1}}(t) =$$
$$= Dq \left( \int_{\text{kar2}} n \nabla C_1(t) - \int n \nabla C_1(t) \right), \quad (16)$$

что, в силу симметрии, позволило, в частности, избавиться от фоновых составляющих тока.

Аналитическое решение системы, состоящей из уравнения Навье-Стокса, условия несжимаемости жидкости и уравнения конвективной диффузии, при приведенных здесь разрывных граничных условиях представляет собой огромные математические трудности, что обосновывает применение именно методов вычислительной математики. Применявшиеся ранее упрощенные аналитические модели приводили порой к результатам, не соответствующим экспериментальным данным. Например, в ранней работе Ларкама [4] рассматривалась упрощенная модель, в которой отсутствовала зависимость скорости жидкости от координат. При этом частотная характеристика выходного тока при  $f \to \infty$  имела вид  $1/\sqrt{f}$ , что противоречило наблюдениям. В работе [1] исследования проводились в предположении, что течение имеет пуазейлевский профиль. Это позволило уточнить, что при частотах ниже диффузионной, амплитуда диффузионного тока слабо зависит от частоты, а при частотах выше  $f_D = D/l^2$  начинает снижаться по закону 1/f, что уже хорошо соответствовало экспериментальным данным в области частот вплоть до 50 Гц. Дальнейшее уточнение профиля скоростей на область частот 50...250 Гц в работе [3] позволило еще на шаг приблизиться к объяснению наблюдаемого спада характеристики по закону  $1/f^{3/2}$ . В настоящей работе удалось отказаться от упрощений и получить результаты, достоверность которых зависит лишь от точности вычислений.

#### Метод вычислений

В работе использовалась последняя версия (5.0.19) пакета программ FlexPDE — специализированной системы для получения численных решений систем дифференциальных уравнений, встречающихся при решении задач во многих областях фундаментальной и прикладной науки. Расчет в рамках FlexPDE ведется методом конечных элементов. Используется итерационный метод Ньютона с регулировкой шага (метод НьютонаРафсона):  $x_{n+1} = x_n - \alpha^n \frac{f'(x_n)}{f''(x_n)}$ , где  $\alpha_n$  — размер шага на каждой итерации;  $\alpha_n$  выбирается в соответствии с

алгоритмом дробления шага. На основании физической модели, уравнений, граничных условий, формы и свойств материалов был написан сценарий. Согласно с ним, н программой выполнялись операции, необходимые для того, чтобы преобразовать описание системы дифференциальных уравнений в частных производных в модель для расчета методом конечных элементов, находилось решение уже обезразмеренной системы уравнений и представлялись результаты в графической или текстовой форме. Далее результаты снимались и обрабатывались в ручном режиме.

 $e^{-2}$   $f_{0}$   $f_{0}$   $f_{0}$   $f_{0}$   $f_{1}$   $f_{2}$   $f_{3}$   $f_{3}$   $f_{1}$   $f_{2}$   $f_{3}$   $f_{$ 

В программе применялась к инте-

гралам проверка на достоверность подсчета. Для этого оценивалась относительная неопределенность полученных значений переменных и сравнивалась с допустимым отклонением. Если неопределенность превышала допустимое значение, то ячейка снова разбивалась, а решение пересчитывалось. Для метода конечных элементов использовалось автоматическое построение сетки. Точность вычислений и максимальный размер ячейки сетки подбирались на основе физических принципов. Так, например, шаг сетки должен для каждой частоты быть значительно меньше характерной диффузионной длины системы  $\delta_D = \sqrt{D/\omega}$ .

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 2-6 (см. третью сторону обложки) приведены результаты моделирования для схемы, изображенной на рис. 1, со следующими числовыми данными: F = 50 мкм, L = 10 мкм, R = 10 мкм, H = 100 мкм, d = 10 мкм. Распределение значений переменных величин в двумерной области показано в виде изолиний с равномерным шагом. Каждая изолиния изображена соответствующим цветом. При изменении от максимального значения к минимальному цвет изолиний смещается из красной области спектра в фиолетовую. Все длины представлены в миллиметрах. На рис. 2 и 3 изображены двумерные распределения: C<sub>0</sub> — фоновой концентрации активного компонента электролита, C<sub>1</sub> линейной по скорости малой поправки к ней, вызванной гидродинамическим движением скорости. На рис. 4, 5 и 6 в качестве примера изображены распределения переменных величин, входящих

Рис. 7. Зависимость разностного катодного тока от времени для низких частот. Время установления стационарного режима  $\tau_D$  гораздо меньше периода колебаний

в уравнения Навье—Стокса (2): горизонтальной и вертикальной составляющих гидродинамической скорости электролита, а также давление. Все графики соответствуют одному из моментов времени, когда жидкость движется в направлении слева направо на низкой частоте. Заметим, что стационарное распределение концентрации ионов  $C_0$  находится в согласии с работой [8], а скорость жидкости в канале имеет на низких частотах параболический профиль, что соответствует использовавшемуся в работе [1] приближению, приводившему к убыванию амплитуды тока с частотой по закону  $1/\omega$ .

Наконец, график зависимости разностного катодного тока от времени I(t), определяемого формулой (16), показан на рис. 7. Ток является гармонической функцией и колеблется с той же частотой, что и внешнее воздействие. Этот наглядный факт лежит в основе работы диффузионных преобразователей. В рамках работы исследовались МЭЯ со следующими численными данными:

1) F = 50 мкм, R = 10 мкм, L = 10 мкм, H = 100 мкм, d = 2 мкм (на рис. 8 — кривая I); 2) F = 50 мкм, R = 10 мкм, L = 10 мкм, H = 50 мкм, d = 2 мкм (кривая 2);

3) F = 50 MKM, R = 10 MKM, L = 10 MKM, H = 100 MKM, d = 10 MKM (Кривая 3).

На рис. 8 представлен график зависимости амплитуды разностного катодного тока от частоты в двойном логарифмическом масштабе. Отличительной особенностью всех трех характеристик является не зависящее от частоты поведение на низких частотах. Начиная с  $f_D \approx D/l^2$ , где D — коэффициент диффузии, l — расстояние между электродами, амплитуда тока будет спадать с определенного момента по закону  $1/\omega$ . Этот ре-



Рис. 8. Зависимость амплитуды разностного катодного тока от частоты в двойном логарифмическом масштабе для трех схем, отличающихся друг от друга шириной канала или толщиной электродов

зультат оказался характерным для всех исследованных схем, включая традиционные ячейки с сетчатыми электродами, и был подтвержден как экспериментальными данными, так и теоретическими исследованиями [1—3]. Считается, что связано это с тем, что с ростом частоты уменьшается характерная диффузионная длина  $\delta_D = \sqrt{D/\omega}$ , вследствие чего сжимается область, из которой ионы успевают за половину периода колебания скорости жидкости достичь электродов посредством диффузии. Этим также объясняется тот факт, что кривые 1 и 2



Рис. 9. Зависимость потока жидкости через левую границу ячейки от времени на низкой или средней частоте. Время установления стационарного режима течения жидкости  $\tau_{o}$  значительно меньше периода колебаний давления в ячейке

(то есть графики для схем, отличающихся лишь толщиной канала: 100 мкм против 50) на рис. 8 на средних частотах сходятся и далее практически совпадают. Так, электродов достигают ионы из областей, находящихся вблизи стенок канала, вследствие чего более дальние области на характеристику никакого влияния не оказывают.

Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что кривые *1* и *3* на низких частотах полностью совпадают, а на средних и высоких — расходятся. Связано это с конечностью размеров электродов. Действительно, в рассматриваемом случае прямоугольных электродов за полпериода колебания жидкости на катод успеют поступить ионы с ограниченной области размером

$$S(\delta_D) = \begin{cases} 2dL + 2R\delta_D + \pi\delta_D^2/2, \, \delta_D \ge L \\ (2d + 2R)\delta_D + \pi\delta_D^2/2, \, \delta_D \le L \end{cases}, \, (17) \end{cases}$$

где d — высота электрода; 2R — его длина; L — расстояние между электродами. Площадь этой области не будет уменьшаться с ростом частоты строго по закону  $1/\omega$ , характерного для случая малых цилиндрических электродов. Вместо этого следует ожидать, что  $S(\delta_D) \sim 1/\omega^{\alpha}$ , где  $1/2 < \alpha < 1$ , причем

> с ростом частоты  $\alpha$  уменьшается от  $\alpha = 1$ , стремясь в пределе к  $\alpha \rightarrow 1/2$ . Так, для случая d = 10 мкм по сравнению со случаем d = 2 мкм более существенным в  $S(\delta_D)$  будет вклад члена, пропорционального  $\delta_D d$ , это замедляет падение характеристики, что мы и видим на графике. Аналогично, можно прогнозировать, что увеличение длины электродов приведет к уменьшению наклона кривой.

> Следует отметить, что решаемая в настоящей работе задача отличается от задач, которые рассматривались в предыдущих работах. Так, в работах [1—3] входным сигналом был объемный поток электролита, в то время как в настоящей работе жидкость приводится в движение под воздействием разности давлений. Через время  $\tau_0$  после начала процесса устанавливается режим, в котором поток жидкости колеблется с той же часто-



Рис. 10. Зависимость потока жидкости через ячейку от частоты в двойном логарифмическом масштабе для трех схем, отличающихся друг от друга шириной канала или толщиной электродов

той, что и давление (рис. 9). Объемный поток в данном случае определяется как интеграл от горизонтальной компоненты скорости (вертикальная равна нулю) по левой границе области. Но если на частотах вплоть до гидродинамической при заданном перепаде давлений объем протекающего через ячейку электролита постоянен, то, начиная с частоты  $\omega \sim \omega_{\upsilon}$ , где  $\omega_{\upsilon} = \upsilon/H^2$ , вследствие инерционности объемный поток жидкости в зависимости от частоты начинает падать, стремясь в пределе к закону  $1/\omega$  (рис. 10). Этот результат находится в согласии с классическим результатом, приведенным в работе



[9], утверждающем, что при  $h/\delta_{\upsilon} \gg 1$ средняя по сечению канала скорость жидкости подчиняется закону  $\tilde{V} \approx$ 

 $\approx \frac{ia}{\omega} e^{-i\omega t}$ . Этот факт необходимо учитывать при расчете передаточной функции ячейки.

Кроме того, результаты моделирования подтверждают факт расслоения жидкости на высоких частотах, проявляющийся в том, что между скоростью жидкости и давлением появляется сдвиг фаз, достигающий в центре канала при ω ≈ ω<sub>υ</sub> значения π/2. Амплитуда скорости падает с частотой неравномерно по сечению канала. В определенные промежутки времени появляются внутренние течения, направленные в сторону, противоположную суммарному течению жидкости. По-

этому, если суммарный поток жидкости. Поэтому, если суммарный поток жидкости падает на высоких частотах по закону  $\approx 1/\omega$ , то, согласно работе [9], вблизи стенок канала всегда есть небольшая область, где сдвиг фаз между скоростью и давлением не превышает величины  $\pi/4$ , а скорость падает по закону  $1/\sqrt{\omega}$ , что также подтверждается расчетами. Таким образом, на высоких частотах размер области  $S(\omega)$  уменьшается по закону  $1/\omega^{\alpha}$ , где  $\alpha \rightarrow 1/2$ , а дополнительный вклад в спад характеристики вносит падение скорости вблизи стенок канала по закону  $1/\sqrt{\omega}$ , что в ре-

зультате дает итоговое  $\alpha \ge 1$  в законе уменьшения амплитуды тока с частотой  $1/f^{\alpha}$ .

Окончательно передаточная функция ячеек будет определяться отношением амплитуды тока к амплитуде потока жидкости как функция частоты. Соответствующий график приведен на рис. 11.

#### Основные выводы

На частотах ниже диффузионной АЧХ ячеек практически постоянна.

Начиная с частоты  $\omega \sim \omega_D$  характеристика убывает по закону 1/ $\omega$ . Этот результат характерен для всех симметричных схем. Затем асимптотика ускоряется до 1/ $\omega^{\alpha}$ , где 1,0 <  $\alpha$  < 1,3. Результат  $\alpha$  = 1,5, получаемый экспериментально для молекулярно-электронной ячейки с сеточными электродами, в нашем случае не наблюдается. Более того, вид характеристики самым существен-

Рис. 11. Амплитудно-частотные характеристики ячеек с различными геометрическими параметрами в двойном логарифмическом масштабе

ным образом зависит от геометрических параметров ячейки. Конечность линейных размеров системы приводит к вариации результатов, что позволяет до определенной степени влиять на выходные параметры устройств. Результат  $\alpha = 1,5$  из работ [2, 3] вероятно может быть получен и в рассматриваемой в работе геометрии, но лишь как частный случай при соответствующем подборе параметров.

Последующее существенное замедление асимптотики вплоть до  $\alpha \approx 1/3$ . По-видимому это связано с более медленным убыванием размера области, ионы которой за половину периода колебания успевают достичь электродов, с ростом частоты, а также с интенсификацией гидродинамического переноса вблизи стенок канала на высоких частотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 06-07-08082-офи и 07-07-12055-офи.

#### Список литературы

1. Козлов В. А., Терентьев Д. А. Исследование частотных характеристик пространственно ограниченной электрохимической ячейки в условиях конвективной диффузии // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1104.



УДК 621.049.77:001.891.57

К. Д. Яшин, канд. техн. наук, В. С. Осипович, Т. Г. Божко, В. М. Логин, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

#### СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ МЭМС

Представленный обзор ведущих разработчиков МЭМС является продолжением статьи "Разработка МЭМС", опубликованной авторами в журнале "Нано- и микросистемная техника", 2008, № 1.

#### Введение

Информационный Интернет-портал www. mstonline.de содержит актуальные новости микросистемотехники. Внимание уделяется событиям во всем мире, особенно новому направлению МЭМС-технологий для разработки систем наблюдения и своевременного обнаружения сердечных заболеваний, а также для диагностического сопровождения пациентов с такими заболеваниями. Сердечные заболевания являются первоочередной проблемой в мире. Информационный портал со2. Агафонов В. М., Криштоп В. Г. Частотная характеристика диффузионного датчика механических сигналов на высоких частотах // Электрохимия. 2004. Том 40. № 5. С. 606—611.

3. **Козлов В. А., Терентьев Д. А.** Передаточная функция диффузионного преобразователя при частотах выше гидродинамической // Электрохимия. 2003. Том 39. № 4. С. 443—449.

4. Larcam C. W. // J. Acoust. Soc. Amer. 1965. V. 37. P. 664.

5. Сафонов М. В. Флуктуации диффузионного тока молекулярно-электронного преобразователя в условиях свободной конвекции // Исследовано в России. 2004. С. 2433—2447.

6. **Ньюман Дж**. Электрохимическая кинетика. М.: Мир, 1977.

7. Gresho P. M., Sani R. L. Incompressible Flow and the Finite Element Method. New York: John Wiley & Sons, 1998.

8. **Козлов В. А., Коршак А. Н., Петькин Н. В.** Теория диффузионного преобразователя сверхмалых расходов электролита // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 20.

9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

10. Бабанин А. В., Козлов В. А., Петькин Н. В. Нестационарная диффузия в электрохимической системе с периодической структурой электродов // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 601.

11. Клименков Е. Я., Графов Б. М., Левич В. Г. О предельном токе электрода, занимающего внутреннюю поверхность канала // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 202.

держит ссылки на университеты и лаборатории, в которых ведется разработка МЭМС. В обзоре представлены ведущие разработчики.

Analog Devices, США. Разрабатывает полупроводниковые датчики температуры, магнитного поля, микромеханические датчики, микрогироскопы и другие приборы. Все они имеют как цифровые, так и аналоговые выходы.

Гироскопы делятся на два основных класса: свободные гироскопы (астатические, хранящие заданное направление) и датчики угловой скорости (ДУС), к которым и относятся гироскопы iMEMS. В последних для создания чувствительных элементов датчиков применена технология тонкослойного травления. Гироскопы можно сравнивать по различным характеристикам: массогабаритным показателям, энергопотреблению, стоимости, надежности, способности работать в условиях вибрации.

В первую очередь всех интересует точность гироскопа. Для астатических гироскопов основным показателем точности является остаточная скорость ухода, тогда как точность ДУС характеризуется погрешностью измерения угловой скорости. Гироскопы iMEMS предназначены для применения в тех устройствах, где интервалы автономной работы гироскопа достаточно малы, т. е. коррекция проводится достаточно часто или непрерывно. Скорость ухода микромеханических гироскопов составляет 10°/ч.

Несмотря на меньшую в сравнении с другими гироскопами точностью гироскопы iMEMS обладают целым рядом достоинств. Это малые габаритные размеры и масса. Масса ADXRS150/300 в корпусах  $7 \times 7 \times 3$  мм не превышает 0,5 г. В гироскопах предусмотрена встроенная система полного механического и электронного автотестирования, которая функционирует без отключения датчиков. Tехнология iMEMS обеспечивает устойчивость датчиков к ударам и вибрации. Гироскопы ADXRS выдают стабильный выходной сигнал в присутствии механических колебаний с ускорением до 2000 g в широком диапазоне частот. Это свойство важно для таких систем, как например, автомобильный датчик переворота. Переворот должен быть достоверно распознан электронными системами автомобиля на фоне помех от ударов и вибраций в результате столкновения или выезда за пределы проезжей части. Сигнал, получаемый с гироскопа, может быть использован также для: повышения точности и надежности систем позиционирования и навигации (GPS), стабилизации подвижных систем автомобилей, самолетов, роботов, антенн и промышленного оборудования; ввода данных в портативные компьютеры и других областях.

Гироскоп iMEMS объединяет на одном кремниевом кристалле датчик угловой скорости (ДУС) и электронику, обеспечивающую предварительную обработку и формирование сигнала (рис. 1). Две микроструктуры из поликремния снабжены специальными возбуждающими рамками, которые с помощью электрического сигнала приводятся в резонанс. Колебания микромеханических элементов имеют достаточно высокую частоту и амплитуду, чтобы при угловом вращении прибора сила Кориолиса, действующая на эти элементы, достигала заметного значения.

По краям каждой колеблющейся рамки перпендикулярно направлению колебаний расположены подвижные зубцы (штыри), которые чередуются с неподвижными зубцами (штырями, сформированными на кремниевой подложке). Эти два типа штырей образуют структуру, емкость которой меняется пропорционально силе Кориолиса. Полученный с емкостного датчика сигнал поступает на каскады усиления и демодуляции, преобразующие его в выходное напряжение, пропорциональное угловой скорости. Наличие в микросхеме двух перпендикулярно расположенных однотипных датчиков позволяет избежать влияния на выходной сигнал гироскопа вибрации и ускорения. Схемы формирования сигнала, расположенные на этом же кристалле, позволяют сохранить качество сигнала в условиях "шумного" окружения (электромагнитных помех, шумов цифровых схем и т. д.). Для схемы возбуждения чувствительных элементов требуется напряжение питания 14-16 В. Так как на микросхему подается напряжение 5 В, то для повышения напряжения питания на кристалле имеется схема "зарядового насоса" с переключаемыми конденсаторами. Гироскоп имеет встроенную схему автотестирования с цифровым управлением, которая работает при активном датчике. В состав микросхемы входит датчик температуры для устройства и компенсации погрешностей, вызванных изменением температуры.

Компания разработала одно- и двуосные акселерометры ADXL50, 150 и 250. Приборы обладают точностью измерений, определяемой абсолютной погрешностью 0,01 g. Относительная погрешность



Рис. 1. Кристалл микрогироскопа (датчика угловой скорости)

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2008



Рис. 2. Микромашинный акселерометр

0,02 %. Вообще говоря, акселерометры традиционных конструкций (выполненные путем объемного травления емкостных ячеек, пьезоэлектрические, электромеханические) обеспечивают более высокую точность измерений, чем iMEMS-датчики, но имеют столь значительную стоимость, что их применение оправдано лишь в прецизионных измерительных комплексах.

Акселерометры ADXL 150/250 — микросистемы третьего поколения с диапазоном измеряемых значений проекций вектора ускорения ± 50 g. Они содержат формирователь сигнала, генератор, демодулятор, таймер и схему автономного тестирования. ADXL250 — двуосный акселерометр, с двумя взаимно перпендикулярными осями координат, лежащими в плоскости прибора. О надежности ADXL250 свидетельствуют большие значения допускаемых критических нагрузок. Проекция ускорения (длительность 0,5 мс) — 500 g. Чувствительные элементы акселерометров выполнены в форме подвижного коромысла с двухточечным креплением путем нанесения поликремния на  $SiO_2$  (рис. 2). После травления SiO<sub>2</sub> коромысло остается в подвижном состоянии на расстоянии 1,6 мкм над подложкой. В сочетании с неподвижными элементами коромысло образует 42-емкостные измерительные ячейки, полная емкость которых достаточно линейно зависит от перемещения коромысла пропорционально приложенной к нему силе. Предусмотрены также 12 ячеек для электростатического перемещения коромысла при автономном тестировании датчика — проверке чувствительного элемента. В ходе тестирования создается электростатическое усилие, эквивалентное ~20 % диапазона измеряемых значений ускорения.

Акселерометры применяются в качестве инерциальных датчиков в самых различных областях. Так, например, ADXL190 имеет настолько малые габаритные размеры и массу, что это позволяет использовать его в качестве датчика ускорения непосредственно на диффузоре громкоговорителя. Благодаря введению обратной связи по ускорению удалось добиться улучшения добротности акустических систем. Акселерометры применяются в системах контроля уровня вибраций и дисбаланса электродвигателей насосов, компрессоров, высокооборотных стиральных машин. Они позволяют автоматически корректировать рабочие параметры двигателей для достижения минимальных шумов и снижения энергопотребления. Акселерометры широко используются в автомобилях в качестве командных датчиков подушек безопасности, в антиблокировочных системах тормозов, системах охраны и сигнализации, автоматической коррекции наклона фар, управлении активной подвеской и др. Перспективно применение акселерометров в "черных ящиках", регистрирующих параметры движения автомобиля. Акселерометры применяются в спортивных тренажерах для измерения траектории движения тела спортсмена и непрерывного контроля отклонения от идеальной траектории, обеспечивающей достижение максимального спортивного результата. Подобные системы могут использоваться для оптимизации спортивных почерков, для подражания им в дальнейшем.

**Ansys, США.** Специализируется на разработках программного обеспечения (ПО) для моделирования различных технологических процессов. При создании ПО закладываются следующие концептуальные решения:

- они охватывают разные физические процессы;
- обеспечивают моделирование механических процессов;

- оценивают и описывают процессы в жидких и газообразных средах;
- включают электромагнитное взаимодействие (низкочастотные для электродвигателей, реле, соленоидов и магнитов, а также высокочастотные для радио- и микроволновых приборов);
- позволяют оценить уровень качества и надежности проекта;
- обеспечивают причинно-следственное связывание моделирования (это есть часть процесса анализа результатов автоматизированного проектирования, она позволяет повысить точность, конвергенцию и скорость проектных решений).

Апѕуѕ разработал свыше 20 крупных пакетов САПР. В табл. 1 представлены основные из них. ПО применяется для различных отраслей промышленности: аэрокосмической; автомобильной, химической, электронной, МЭМС и др.

При разработке САПР МЭМС учитываются следующие их особенности:

- повышенное "спутывание" элементов и межсоединений;
- наличие электростатических зарядов;
- электростатическое спутанное сложение;
- наличие емкости подложки;
- жидкостное увлажнение;
- жидкостно-структурное соединение;
- жидкостно-поверхностное напряжение;
- ВЧ электромагнитные поля;
- композиционные лучи;
- начальное остаточное напряжение;

No Пакет Моделируемые процессы Mechanical 1 Механические процессы и их оптимизация 2 DesignSpace Механические процессы и их развитие Structural Структурные (линейные и нелинейные) 3 4 **Multiphisics** Физические: тепловые, акустические, электромагнитные 5 CFX-5 Жидкостно-динамические Professional 6 Структурно-тепловые 7 Dvna Комбинированные (нелинейные), возникающие при испытаниях металла на прочность или при критической "усталости" металла 8 Emag Электромагнитные низкой частоты ICEM CFD 9 Изменяющие геометрию объектов Environment 10 Обработка результатов первичного моделирования Xplorer Воздействие окружающих внешних усло-11 вий 12 Design Mo-Подетальное изменение и модификация deler геометрии объектов; мощный инструмент для создания общей концепции модели 13 Xplorer VT Разработка общей концепции модели с детализацией блоков 14 Fatigue.asp Циклические нагрузки; расчет времени "жизни" изделия 15 Freqsweepvt Высокочастотные электромагнитные и структурные Paramesh 16 Снижение степени сложности модели для ее анализа 17 Workbench Первичное рабочее место Ansys

CAIIP Ansys

Таблица 1

• различные системы объединений элементов и многое другое.

При моделировании МЭМС можно проводить анализы:

- структурный (механический, термический, магнитный);
- термический (равновесное состояние, тепло-проводность, конвекция, излучение);
- динамический (ламинарный, турбулентный поток, свободная или принудительная конвекция);
- электромагнитный (электростатический, магнитостатический, анализ текущей проводимости).

Пять пакетов Ansys предназначены для моделирования поведенческих моделей МЭМС и МОЭМС:

1. Mechanical. Конструкционный и термический анализ.

2. Етад. Электромагнитный и электростатический анализ.

3. Flotran. Задачи механики жидкости и газов.

4. LS-Dyna. Задачи, связанные с большой деформацией, нелинейным поведением материалов и взаимодействием нескольких объектов.

5. PrerPost.

Постановка задачи и обработка результатов, а также создание, импорт/экспорт геометрических моделей. Библиотека компонентов МЭМС включает:

- инерционный датчик;
- микрозеркало;
- микрополосковую линию передачи;
- термоэлектрический усилитель;
- микрожидкостный канал;
- генератор поля микроинтерфейсного процессорного терминала;
- переключатель радиочастот;
- высококачественный резонатор;
- электромеханическую цепь и др.

**Группа EVG, США.** Разрабатывает технологию, оборудование и международные стандарты по процессам обработки и выравнивания непланарной стороны пластины с уже сформированными на планарной стороне микроизделиями (например, для устранения "клина" пластин). После выравнивания пластины передаются для последующего соединения (анодная термокомпрессия). Диаметр подложки 150, 200 и 300 мм. Продукция МЭМС:

- интегральный акселерометр, используется в автомобилях Ford;
- датчик давления, реагирует на давление в заборнике воздуха автомобильного двигателя и передает информацию клапану топливной инжекции. Соотношение воздуха и топлива оптимально рассчитано с учетом загруженности транспортного средства;
- угловой датчик Делфи—Делко. Используется для активного управления тормозами. Чип выполнен по технологии поверхностной микрооб-



Рис. 3. Система SF-100 и ее схема

работки в виде вибрирующей кольцевой структуры. Датчик герметичен и содержит два чипа, соединенных по технологии "подложка к подложке". Используется вакуумированный корпус, чтобы кольцевой датчик (для номинальной работы) ввести в резонанс.

Intelligent Micro Pattering, CIIIA. Разрабатывает фотолитографическое оборудование для МЭМС. Основной продукт — экспозиционная система SF-100, применяемая кроме фотолитографии в оборудовании для сборки МЭМС, производстве оптического волокна и DWDM-компонентов, опмикрожидкостных устройств, тоэлектронных структур BioMEMS, анализе отказов МЭМС. Система SF-100 (рис. 3) в сочетании с оригинальной технологией "умного фильтра", разработанной в университете Флориды (США), дает возможность проверки эксплуатационных характеристик МЭМС без производства многочисленных фотошаблонов. Безмасочная технология существенно уменьшает время разработки нового изделия и капиталовложения.

Принцип действия SF-100 состоит в том, что компьютер связан с "умным фильтром", чтобы обеспечить изображение для экспозиции. Эти изображения создаются в компьютере и затем передаются "умному фильтру" для оптической обработки образца. Для контроля точности позиционирования изображений на подложке используется микроскоп. Применяется полихроматический источник света. Свет, проходящий через фильтр, проецируется непосредственно на поверхность рабочей подложки. Область этого изображения обычно составляет несколько квадратных сантиметров, поэтому используется пошаговое движение, чтобы засветить всю поверхность подложки (площадью до 200 мм<sup>2</sup>).

Кроме кремния, можно провести фотолитографию по следующим материалам: гальванической меди (толщина от 1 до 300 мкм); гальваническому никелю (используется технология сульфата/хлорида никеля при 40—45 °С); алюминию; стали; кварцу; полидиметилсилоксану (элементы от 10 мкм до 10 мм); диазотипным фоточувствительным ламинатам (пленки 15—20 мкм); фоточувствительной керамике; стеклу; пластмассам; GaAs; InP и др.

MEM Research, США. Разрабатывает программные средства моделирования и проектирования МЭМС. Пакет EM3DS (рис. 4) предназначен для электромагнитного анализа МЭМС-переключателей, конденсаторов и монолитных СВЧ ИМС (рис. 5). Пакет представляет собой программу трехмерного электромагнитного моделирования квазипланарных многослойных структур и позволяет моделировать толстые проводники, неоднородности в диэлектрике и эффекты в пьезоэлектрических материалах. Например, есть возможность анализа резонаторов на объемных акустических волнах с учетом высокочастотных паразитных связей, анализа акустических эффектов в средах с частотно-зависимыми связями. Программа дает возможность описывать распределенные и управляемые источники токов, позволяет выполнить полное моделирование MESFET и HEMT транзисторов. Она позволяет решать трехмерные интегральные уравнения и проектировать следующие устройства:

- фильтры высокой мощности, коаксиальные фильтры;
- фильтры с низким проходом и высоким проходом до 100 ГГц;
- двуплексоры, триплексоры, мультиплексоры до 100 ГГц;
- волноводы, ферритовые устройства, изоляторы, выключатели мощности и др.

Шесть компаний, разработчиков САПР, входят в состав MEM Research: Oea, Mician, Optimal, Star, Sonnet, Zeland Software.



Рис. 4. Пакет EM3DS



Рис. 5. СВЧ ИМС

**MEMS Engineering and Material, США.** Разрабатывает технологию изготовления подложек для МЭМС, датчиков и устройств, служащих источниками энергии. Развивает запатентованную технологию получения подложек "кремний на изоляторе" с применением анодного приклеивания кремния на стекло при слабом давлении. Склеивание, точнее слипание, основывается на сцеплении двух зеркально гладких подложек силой Ван-дер-Ваальса при комнатной температуре. Дальнейший отжиг укрепляет склеивание. Финишные шлифовка и полировка утончают подложку до требуемого уровня. Анодное оклеивание зависит от миграции зарядов. При прикладывании строго определенного отрицательного заряда к стеклу ионы натрия в стекле мигрируют к отрицательному электроду. При этом возникает пространственный заряд в области контакта кремния и стекла. Этот пространственный заряд создает большую напряженность электростатического поля между кремнием и стеклом, которая прочно удерживает оба материала. Попутно кислород из стекла переносится к стыку стекла и кремния, формируется пленка SiO<sub>2</sub>, которая и создает прочное склеивание.

Подложки "кремний на стекле" широко используются для производства датчиков давления и фоточувствительных элементов. Эта оригинальная технология позволяет также получать подложки типа полупроводник/стекло с использованием таких сложных полупроводниковых структур, как Si/canфир, Ge/Si, GaAs/Si, InP/Si. Технологические возможности разработчиков очень высоки:

 изготовление монокремния методом Чохральского и методом зонной плавки;

- резка, шлифовка и полировка стеклянных, кварцевых и различных полупроводниковых подложек, "стеклование" подложек;
- эпитаксиальное наращивание, формирование различными методами тонких пленок Al, Cu, Au, Cr, Ni, Pt, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, поликремния;
- фотолитографические процессы, гальванические процессы, влажное и сухое травление материалов.

**Planar, США.** Разрабатывает плоскопараллельные плазменные и жидкокристаллические мониторы и дисплеи различных размеров и для различного применения (табл. 2). Planar проявляет большой интерес к микрозеркалам (рис. 6) и их применению в оборудовании нового поколения. Особенность чипов — компоненты микромеханики произведены прямо на подложке микроизделия. Чтобы реализовать проекцию света с использованием микрозеркал применяют две технологии: DLP (Digital Light Projection) и DMD (Digital Mirror Device). Вообще говоря, оптические МЭМС-зеркала используются для отклонения света, передаваемого в оптическом волокне, и для создания цифровой проекции.

В первом случае разработанные микрозеркала могут быть классифицированы по принципу конфигурации: 1D, 2D и 3D, которые соответствуют степени оперативной мобильности микрозеркал. Конфигурация 1D позволяет микрозеркалу контролировать свет, наклоняясь по одной оси. Конфигурация 2D дает возможность зеркалу наклоняться в ортогональных позициях. 3D позволяет любые наклоны от параллельных до ортогональных.

В случае цифровой проекции используются массивы микрозеркал, созданные по технологии, разработанной Texas Instrument (США). Имеется в виду МЭМС-устройство, состоящее из огромного массива подвижных микрозеркал, которые в состоянии изменять угол конфигурации 15000 раз в секунду. Существуют различные типы массивов — от минимальных конфигураций 3 × 3 до 256 × 256 микрозер-

Таблица 2

Применение и особенности дисплеев и мониторов			
Применение	Особенности дисплеев и мониторов		
Банкоматы	Из ванадиевого стекла, с высокой контраст- ностью и яркостью даже при попадании пря- мых солнечных лучей		
Оборудование, транспорт	Высокая надежность, адаптированы к вибра- циям, ударам, парам различных жидкостей		
Авиация	Работают в экстремальных условиях		
Медицина	От малых, с высоким разрешением для ра- диологии, до больших (на всю стену) для де- монстрации операций в студенческой аудитории		
Учреждения	Большого формата для проектных работ, для конференций и правительственных докладов		
Табло	Для цифрового показа информации		
Дом	Плоский пиксельный монитор (одновременно для ПК, ТВ и игр)		



Рис. 6. Микрозеркала

кал. Разработаны массивы 1024 × 1280, что равноценно 1,3 млн отдельно управляемых зеркал. Каждое микрозеркало по размеру сходно с острием иголки. Среди изделий, в которых используются такие технологии, — проекторы и TB с плоским экраном.

Чтобы реализовать проекцию света поступают следующим образом. Устройство освещается белым светом, который отражается на выходную линзу, если зеркала расположены в положении "Вкл.", или отражаются на адсорбент света, если конфигурация зеркал в состоянии "Выкл." Модулируя вибрацию зеркал и заставляя свет проходить через "цветовую стенку", которая содержит первичные цвета, на выходе можно получить цветное изображение с частотой обновления около 70 Гц. Результаты намного лучше, чем у жидкокристаллического проектора.

Vaisala, США. Производит инструменты, приборы и системы для измерения погодных условий и состояния окружающей среды с использованием встроенных специализированных датчиков. Разрабатывает:

- стационарные и переносные датчики влажности;
- датчики "точки росы";
- датчики для определения влажности в масле;
- датчики для определения видимости на автострадах и аэродромах;
- датчики барометрического давления;
- датчики скорости ветра;
- датчики высоты облачности;
- датчики погоды в реальном времени;
- датчики дорожной погоды на автострадах;
- датчики CO<sub>2</sub>;
- датчики NH<sub>3</sub>;
- радиозонды.

Базовые технологии измерений, которые могут быть применены с использованием МЭМС, следующие: пьезорезистивная, емкостная и электромагнитная. Пьезорезистивный эффект вызывает в кремнии очень высокие изменения сопротивления. Для уменьшения ошибок обычно связывают между собой несколько сенсоров.

*Емкостные сенсоры* содержат по крайней мере один электрод, способный двигаться. Самая эффективная конфигурация представляет собой "гребень", так как она гарантирует наивысшую чувствительность.

К электромагнитным сенсорам относятся резонансные и термоэлектрические. Резонансные основаны на резонансных спицах или диафрагмах. Применяя различное воздействие, можно менять частоту резонанса (подобно тому, как это происходит у струн гитары). Это позволяет измерять на входе такие переменные, как давление, температура, скорость и ускорение. Термоэлектрические сенсоры содержат определенное число маленьких термопар. Они используются, чтобы измерять, прежде всего, интенсивность ИК излучения. Один край термопары расположен над поверхностью подложки чипа, другой находится в кремнии. В ответ на излучение край термопары над поверхностью подложки нагревается.

#### Заключение

Кремниевые МЭМС объединяют механические, оптические и жидкостные элементы с электронными схемами. Информационный портал www.eetimes.fr, посвященный современной электронике и МЭМС, активно сотрудничает с компаниями Франции, Германии, Великобритании, США, Тайваня, Кореи, Китая. Современный рынок МЭМС представлен в основном инерционными сенсорами, сенсорами давления, головками для принтеров, цифровыми дисплеями с высоким разрешением, ВЧ МЭМС, компонентами для микрохимического анализа и медицинской диагностики. МЭМС используются и в автомобилях.

Первоначально оборудование автомобилей автоматическими подушками безопасности требовало установки относительно больших по размеру акселерометров (датчиков). Они были выполнены отдельно от электронного блока и стоили около 50 долл. Сегодня благодаря МЭМС-технологии акселерометр и электроника объединены в одном чипе стоимостью менее 10 долл. Небольшой размер (как кусочек сахара) обеспечивает более быструю реакцию на резкое торможение. Благодаря низкой цене приборов изготовители добавляют также боковые подушки безопасности. Чувствительность МЭМС-устройств постоянно совершенствуется — можно учитывать размер и массу пассажира, чтобы открытие подушки индивидуально соответствовало каждому пассажиру.

Другие применения МЭМС в автомобилях: топливные датчики давления; датчики воздушного потока; датчики давления в шинах; датчики в подвесках спортивных машин; автоматическое блокирование дверей; выравнивание фар; навигация; ветровые стекла с автоматическим затемнением от яркого встречного света.

#### УДК 681.5

**О. Е. Глухова**, канд. физ.-мат. наук, **И. Н. Салий**, д-р физ.-мат. наук, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

#### ФУЛЛЕРЕНОВЫЙ НАНОТЕРМОДАТЧИК

Теоретически доказано, что нецентральный эффект, наблюдаемый, например, в некоторых двухслойных наночастицах  $C_n @ C_m$ , может служить основой для создания датчика температуры в области эмитирующих центров. Принцип действия такого нанотермодатчика составляет обусловленное нагревом увеличение частоты перескока внутреннего фуллерена из одной потенциальной ямы в другую. Температуру в области эмитирующих центров катода на наноструктурах предлагается регистрировать по сужению линии ядерного магнитного резонанса, предопределенному увеличением скорости диффузии  $C_n$  в поле удерживающего потенциала  $C_m$ .

Известно, что протекающий по катоду ток индуцирует рост тепловыделения. При неменяющейся скорости теплоотвода это приводит, вообще говоря, к неограниченному росту температуры эмитирующих центров и, как следствие, их разрушению. Обычно степень нагрева эмиттера оценивают по отличию вольт-амперной характеристики от таковой для полевой эмиссии Фаулера—Нордгейма [1—3]. Подобный способ приводит к усредненным (по некоторому объему) значениям температуры. В связи с этим проблема локального (в центрах эмиссии) измерения температуры остается важной, приобретая особую актуальность для устройств с катодом на углеродных нанотрубках.

Предлагается новый способ определения температуры эмитирующих центров с помощью нанотермодатчика, выполненного на основе двухслойных наночастиц  $C_n@C_m$  с нецентральным эффектом. Основу принципа действия нанотермодатчика составляет обусловленный изменением температуры эффект изменения частоты перескока фуллерена  $C_n$  из одной потенциальной ямы в другую. Этот эффект приводит, в частности, к изменению ширины спектральной линии (ШСЛ) ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Следовательно, по относительному изменению ШСЛ ЯМР можно судить об изменении температурного режима наноэмиттера.

Целью работы является расчет калибровочной характеристики термонанодатчика, представляющей собой зависимость температуры от нормированной полуширины спектральной линии ЯМР. Поскольку зависимость частоты перескока от температуры у каждой двухслойной наночастицы с нецентральным эффектом — своя, расчет калибровочной характеристики осуществляется индивидуально для выбранной наночастицы.

Продемонстрируем построение калибровочной характеристики термонанодатчика (без потери общности рассуждений) на примере двухслойной наночастицы  $C_{20}@C_{240}$  с икосаэдрической симметрией поля удерживающего потенциала. Расчет проводится в несколько этапов; их последовательность и содержание излагаются в нижеследующих разделах.

# Расчет атомной структуры компонентов наночастицы

Атомная структура компонентов наночастицы С<sub>20</sub>@С<sub>240</sub> рассчитывается с помощью квантово-химической модели сильной связи с модифицированными энергетическими параметрами: атомными термами и межатомными матричными элементами гамильтониана [4]. Выбор такой модели опгарантированно равдан высокой точностью расчетов длин связей, потенциала ионизации P<sub>ioniz</sub> и энергетической щели электронного Eg спектра углеродных нанокластеров [4]. Например, для фуллерена С<sub>60</sub> найденные с помощью принятой в качестве рабочей модели числовые значения длин связей 0,14 нм и 0,145 нм,  $P_{ioniz} = 7,61$  эВ,  $E_g = 2,04$  эВ вполне согласуются с известными экспериментальными данными [5]: максимальное расхождение не превышает 3 %.

Важным для дальнейшего анализа является установление группы симметрии фуллеренов  $C_{240}$  и  $C_{20}$ . Известно, что  $C_{240}$  имеет икосаэдрическую симметрию  $I_h$ . Что касается  $C_{20}$ , то к настоящему времени в литературе отсутствует устойчивое мнение о симметрии этого фуллерена. Поэтому ниже

принимается, как и в [6-8], что С<sub>20</sub> принадлежит к группе симметрии  $D_{3d}$ .

На основе этих предположений были рассчитаны необходимые для дальнейшего анализа числовые значения геометрических и энергетических параметров фуллеренов  $C_{20}$  и  $C_{240}$  (в основном состоянии); они представлены в табл. 1. Энергетическая щель E<sub>g</sub> определялась как интервал между последним заполненным и первым незаполненным уровнями; потенциал ионизации *P*<sub>ioniz</sub> определялся разницей между нулевым и последним заполненным уровнями; под радиусом *R* фуллерена принимался радиус сферы, в которую он может быть заэнергия связи вычислялась ключен; как  $E_b = E(C_1) - E(C_n)/n$ , где n — число атомов в системе,  $E(C_1)$  — энергия атома углерода в свободном состоянии; *E*(C<sub>n</sub>) — энергия *n*-атомной конфигурации;  $\Delta H$  — теплота образования.

### Расчет топологии энергетической поверхности взаимодействия слоев наночастицы

В основном состоянии наночастицы  $C_{20}@C_{240}$ , соответствующем температуре T = 0 K, фуллерен  $C_{20}$  ионизируется вблизи центра одного из 12 правильных пентагонов клетки фуллерена  $C_{240}$ , т. е. фуллерен  $C_{20}$  смещен от центра в направлении оси симметрии 5-го порядка внешней оболочки (рис. 1, *a*). Пусть этому положению  $C_{20}$  соответствует  $E_1$  — энергия взаимодействия фуллереновых слоев наночастицы. Отметим, что совокупность потенциальных ям с энергией  $E_1$  представляет собой икосаэдр, в любой из вершин которого с равной вероятностью может находиться фуллерен  $C_{20}$ .

Кроме 12 глубоких потенциальных ям с энергией  $E_1$  существуют также 30 идентичных потенциальных ям с большей энергией  $E_2$ , расположенных вблизи середины ребра икосаэдра клетки фуллерена  $C_{240}$  (в направлении оси 2-го порядка, рис. 1,  $\delta$ ), и 20 идентичных потенциальных ям с еще большей энергией  $E_3$  ( $E_3 > E_2 > E_1$ ), расположенных у центра грани икосаэдра (в направлении оси 3-го порядка, рис. 1,  $\delta$ ).

Энергии потенциальных ям  $E_k$  (k = 1, 2, 3) могут быть определены в результате анализа рельефа

Таблица 1

Геометрические и	энергетические	параметры	фуллеренов	наночастицы	C20@C2	240
------------------	----------------	-----------	------------	-------------	--------	-----

C <sub>n</sub>	<i>Еg</i> , э <b>В</b>	P <sub>ioniz</sub> , эВ	<i>Е</i> <sub><i>b</i></sub> , эВ	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	<i>R</i> , нм	Мин./макс. длина связи, нм
$\begin{array}{c} {\rm C}_{20}  (D_{3d}) \\ {\rm C}_{240}  (I_h) \end{array}$	2,88	6,71	6,34	25,10	0,206	0,143/0,151
	1,29	7,06	7,17	5,99	0,720	0,139/0,144



Рис. 1. Позиционирование  $C_{20}$  в поле удерживающего потенциала фуллерена  $C_{240}$ :

a — соответствующее энергии  $E_1$  взаимодействия слоев наночастицы;  $\delta$  — энергии  $E_2$ ; a — энергии  $E_3$  поверхности энергии взаимодействия слоев наночастицы:

$$E = \sum_{k=1}^{N} \frac{A}{\sigma^{6}} \left( \frac{1}{2} y_{0}^{6} \frac{1}{(r_{k}/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_{k}/\sigma)^{6}} \right), \qquad (1)$$

где k — счетчик взаимодействующих пар атомов углерода, принадлежащих разным слоям наночастицы;  $r_k$  — расстояние между атомами k-й пары; N — число пар (N = 4800 для частицы  $C_{20}@C_{240}$ ),  $\sigma$  = 0,142 нм — длина С—С связи;  $y_0$  = 2,7 и A = 24,3 · 10<sup>-79</sup> Дж · м<sup>6</sup> — эмпирически подобранные параметры [9]. Выражение под знаком суммы — потенциал Леннарда— Джонса, с помощью которого моделируется Вандер-Ваальсовое взаимодействие атомов разных слоев наночастицы.

Числовые значения  $E_{1, 2, 3}$ , найденные с помощью формулы (1), приведены в табл. 2. В ней также содержатся энтальпия наночастицы  $C_{20}@C_{240}$ , теплота реакции, смещение  $d_1$  внутреннего фуллерена от центра масс внешнего, расстояние  $d_2$  между соседними ближайшими потенциальными ямами; все эти значения соответствуют основному состоянию.

Из данных таблицы находим, что значению  $E_2 - E_1 = 0,012$  эВ соответствует T = 154 K, а  $E_3 - E_1 = 0,013$  эВ — температура T = 218 K. Ясно, что повышение температуры до 154 K индуцирует диффузию фуллерена  $C_{20}$  в полости  $C_{240}$ . Энергии, соответствующей этому значению температуры, достаточно, чтобы фуллерен  $C_{20}$  покинул потенциальную яму с энергией  $E_1$  и начал скачкообразно перемещаться между потенциальными ямами с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ . Важно отметить, что начало диффузии сопровождается резким сужением ШСЛ ЯМР фуллерена  $C_{20}$ .

Дальнейшее повышение температуры до 218 K приводит к изменению траектории диффузии  $C_{20}$ : теперь фуллерен будет перескакивать между тремя

Таблица 2 Некоторые энергетические и геометрические параметры наночастицы С<sub>20</sub>@С<sub>240</sub>

$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль · атом}}$ $\Delta H_{\text{реакции}} (C_m + C_n \rightarrow$	7,36 -25,72	
Вершины икосаэдра	d <sub>1</sub> , нм d <sub>2</sub> , нм E <sub>1</sub> , эВ	0,1870 0,1966 -1,126
Центры ребер ико- саэдра	<i>d</i> <sub>1</sub> , нм <i>d</i> <sub>2</sub> , нм <i>E</i> <sub>2</sub> , эВ	0,1847 0,1842 -1,114
Центры граней ико- саэдра	d <sub>1</sub> , нм d <sub>2</sub> , нм E <sub>3</sub> , эВ	0,1838 0,1311 -1,113

потенциальными ямами  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ . Температурный интервал 64 К отвечает потенциальному барьеру между минимумами с энергиями  $E_2$  и  $E_3$ . Увеличение температуры сопровождается непрерывным ростом частоты перескоков между потенциальными минимумами.

#### Расчет частоты перескока

Частота перескока фуллерена  $C_{20}$  рассчитывается по результатам численного эксперимента, который заключался в моделировании поведения  $C_{20}$ в поле удерживающего потенциала  $C_{240}$  при температуре *T*. Базу численного эксперимента составил метод молекулярной динамики с описанием взаимодействия атомов фуллерена по модели сильной связи [4], а взаимодействия атомов разных слоев — по формуле (1). Атомам фуллеренов  $C_{20}$ присваивалась скорость, рассчитанная из соотношения

$$\frac{mv_{trans}^2}{2} = \frac{kT}{2}$$

где m — масса молекулы;  $v_{trans}$  — скорость поступательного движения; k — постоянная Больцмана. Число перемещений между потенциальными ямами в единицу времени определяет частоту перескока при температуре T.

В качестве начальной температуры для расчета частоты перескока взято значение 300 К, отвечающее моменту начала работы автокатода. Для



Рис. 2. Зависимость частоты перескока фуллерена  $C_{20}$  из одной потенциальной ямы в другую в поле удерживающего потенциала  $C_{240}$  от температуры. Точками отмечены результаты численного эксперимента, сплошной линией — результат интерполяции формулой Аррениуса

T = 300 К диффузия фуллерена C<sub>20</sub>, как показано выше, наблюдается между всеми тремя типами потенциальных ям с энергиями  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ .

Далее температура увеличивалась до значения 2000 К, которое согласно теоретическим и экспериментальным оценкам, соответствует пороговому значению температуры, выше которого наступает разрушение катода с наноэмиттерами-нанотрубками. Зависимость частоты перескока от температуры приведена на рис. 2. Точками обозначены значения частоты перескока, полученные в результате численного эксперимента, сплошной линией — результат интерполяции соотношением Аррениуса, определяющим температурную релаксацию:

$$v = A \mathbf{e}^{-B/kT},\tag{2}$$

в котором v — частота перескока  $C_{20}$  между потенциальными ямами для температуры *T*; числовые значения эффективного потенциального барьера B = 1096 K и коэффициента A = 3,47 ТГц найдены методом Хука—Дживса.

# Расчет калибровочной характеристики термодатчика

Калибровочная характеристика термонанодатчика, как уже отмечалось, есть зависимость температуры от полуширины спектральной линии ЯМР фуллерена (в контексте статьи —  $C_{20}$ ). Известно [10], что относительная полуширина резонансной линии (по уровню 0,5 максимума поглощаемой атомом фуллерена мощности) для температуры *T*, может быть вычислена по формуле

$$(\Delta\omega)_T = (\Delta\omega)_1^2 \frac{1}{\nu}, \qquad (3)$$

где  $(\Delta \omega)_1$  — полуширина линии покоящегося фуллерена C<sub>20</sub>. Рассчитывалась нормированная по  $(\Delta \omega)_{300 \text{ K}} = 0,7013 (\Delta \omega)_1^2$  полуширина спектральной линии  $(\Delta \tilde{\omega})_T$ .

Результаты численного расчета калибровочной характеристики термонанодатчика на основе двухслойной наночастицы C<sub>20</sub>@C<sub>240</sub> показаны на рис. 3 точками; сплошная кривая — расчет по формуле

$$T = 4298,755 \exp\left(-\frac{(\Delta \tilde{\omega})_T}{0,4144}\right),$$
 (4)

отражающей интерполяцию данных численного эксперимента. Выражение (4) и есть удобная для практических целей калибровочная характеристика нанотермодатчика на основе двухслойной наночастицы C<sub>20</sub>@C<sub>240</sub> с икосаэдрической симметрией поля удерживающего потенциала.



Рис. 3. Калибровочная характеристика фуллеренового нанотермодатчика  $C_{20} {}^{\otimes}C_{240}$ 

#### Выводы и обсуждение результатов

Предложена и теоретически обоснована модель термонанодатчика, принцип действия которого основан на эффекте зависимости ширины линии спектра ЯМР от меняющейся с температурой частоты перескока инкапсулированной частицы. Особенностью предложенного способа является возможность локального (в центрах эмиссии) измерения температуры в устройствах с катодом на углеродных нанотрубках. Предложенная калибровочная характеристика в форме (4) позволяет определять температуру в пределах от 300 до 2000 К с помощью внедренного в пленку с наноэмиттерами термонанодатчика на основе двухслойной наночастицы  $C_{20}@C_{240}$ .

Изложенная схема расчета калибровочных характеристик термонанодатчиков применима также не только к двухслойным фуллереновым наночастицам с нецентральным позиционированием внутреннего компонента, но и к углеродным наночастицам — эндоэдральным фуллеренам типа  $A@C_n$  (A — атом). О перемещении атома A в полости фуллерена  $C_n$  можно также судить по изменению его спектра электронного парамагнитного резонанса. Однако, по нашим расчетам, в подавляющем большинстве случаев инкапсулированный атом может покинуть потенциальную яму лишь при температуре ~10000—14000 K, что определяет иные области приложений соответствующих нанотермодатчиков.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН П-03 "Квантовая Макрофизика" (Подпрограмма № 2 "Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред") и при поддержке гранта РФФИ (проект № 07-02-00852а).

#### Список литературы

1. Бочаров Г. С., Елецкий А. В. Тепловая неустойчивость холодной полевой эмиссии углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 107—112.

2. Bonard J. M., Klinke C., Dean K. A., Coll B. F. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters // Phys. Rev. B. 2003. V. 67, N 11. P. 115406 (10).

3. Vincent P., Purcell S. T., Journet C. Vu Thien Binh Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission // Phys. Rev. B. 2002. 66. N 7. P. 075406(5).

4. **Глухова О. Б., Жбанов А. И.** Равновесное состояние нанокластеров C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>72</sub> и локальные дефекты молекулярного остова // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 180—186.

5. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.

6. **Galli G., Gygi F., Colaz J.-C.** Vibrational and electronic properties of neutral and negatively charged  $C_{20}$  clusters // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. N 3. P. 1860(8).

7. Глухова О. Е., Жбанов А. И., Резков А. Г. Исследование вращения внутренней оболочки наночастицы C<sub>20</sub>@C<sub>80</sub> // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 376—382.

8. Yamamoto T., Watanabe K., Watanabe S. Electronic Transport in Fullerene  $C_{20}$  Bridge Assisted by Molecular Vibrations // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. N 6. P. 065501(4).

9. **Qian D., Liu W. K., Ruoff R. S.** Mechanical properties of carbon nanotubes: theory and experimental measurements // C. R. Physique. 2003. N 4. P. 993–1008.

10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 792 с.

# **Човости нанотехнологий**

#### Наносенсор из нанотрубок

Прогресс в нанотехнологиях позволяет получить больший контроль над традиционными материалами. Как установили ученые из США, оказалось, что пленка из многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) может формировать наносенсор.

Команда исследователей из Международного университета Флориды (*Florida International University*) разработала полимерную пленку с включением многослойных углеродных нанотрубок. При этом пленка является наносенсором для контроля за структурными вибрациями, что пригодится в исследовании материалов и проектировании новых "умных" композитов (рис. 1).

Легкий в производстве, "умный" наносенсор создан из полоски готовой MWCNT-пленки, изготовленной компанией *Nano Lab*. Медные контакты, обеспечивающие обмен информацией с пленкой, были нанесены на пленку с помощью тепловой вакуумной обработки.

Тесты наносенсора показали, что он может получать информацию о структурных вибра-



Рис. 1. Наносенсор из многослойных нанотрубок

циях материала, к которому прикреплен, почти каждую секунду. В исследованиях ученые нанесли сенсор на алюминиевую поверхность. Однако ученым нужно поработать над температурной стабильностью сенсора — пока он стабильно работает в диапазоне температур 237...363 К.

#### Источник:

**Nanotechweb:** MWCNT film points towards smart sensor. (http://nanotechweb.org/cws/article/tech/32727; jsessionid=3424A8E4B00DBF46E08F9340D7EEC356)

# Новая архитектура чипов понизит энергопотребление в 10 раз

Нанотехнологии позволят не только миниатюризировать электронику, но и существенно сократить ее энергопотребление.

Ученые из Массачусетского технологического института (MIT) и их коллеги из компании *Texas Instruments* разработали новый дизайн микроэлектронных чипов, позволяющий до 10 раз уменьшить энергопотребление электроники на его основе.

Новый дизайн был представлен 5 февраля на конференции *International Solid-State Circuits Conference* в г. Сан-Франциско. Там был представлен широко известный микроконтроллер MSP430, работающий по новой технологии. Традиционно чипы работают на напряжении в 1 В, а представленный чип использовал всего 0,3 В.

Такая редукция питающего напряжения достигается не слишком просто, для этого ученым пришлось разработать конвертер постоянного тока нового типа. Более того, для успешной конвертации современной микроэлектроники на новые стандарты логика должна соответствовать пониженному напряжению.

Пока технология, разработанная учеными, находится на стадии прототипирования, но специалисты надеются, что она получит в недалеком будущем широкое применение. Более

того, технология низкого энергопотребления позволит использовать чипы в медицинских имплантантах, работающих от тепловой энергии пациента. Технология также позволит развернуть сеть из нескольких микроустройств внутри тела, но эти перспективы еще необходимо доработать и исследовать.

#### Источник:

**Eurek Alert:** Team develops energy-efficient microchip (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2008-02/ miot-tde020408.php)

# Нанонити ZnO — основа будуших нанолазеров

Ученые из Германии сумели вырастить параллельный "лес" вертикальных наноштырей из оксида цинка, которые могут работать в роли источников лазерного излучения. Сначала задачей ученых была миниатюризация источников лазерного излучения до устройств размером в 1 мкм. Но затем выяснилось, что отдельные наноштыри из оксида цинка (ZnO) также могут излучать!

Наноштыри ZnO — полупроводники с широкой запрещенной энергетической зоной, которые могут излучать в ультрафиолетовом диапазоне (UV-лазер) при комнатной температуре (рис. 2).

Однако произвести упорядоченный массив наноштырей достаточно тяжело, так как излучающие возможности готового нанолазера на их основе зависят от геометрии их расположения.

Ученым из университета Карлсруэ (University of Karlsruhe) удалось найти правильный



Рис. 2. Наноштыри ZnO под сканирующим электронным микроскопом

подход к их производству — это транспорт в паровой фазе. Высокочистый порошок ZnO в паровой фазе газом доставлялся к месту осаждения — подложке GaN, обработанной золотыми катализаторами.

В итоге, вертикальные наноштыри ZnO эпитаксиально вырастали на всех пятачках, обработанных золотыми катализаторами. При этом они были одинаково упорядочены — одной длины и диаметра. Однако осталась еще одна проблема — формирование *p*—*n*-переходов, только после этого можно говорить о готовом нанолазере. Ученые хотят допировать исходные нанонити для получения переходов.

Без сомнения, нанолазер будет востребован там, где нужны маленькие по размерам источники сильного света. Это и микродиагностика, и устройства оптического хранения данных, и яркие дисплеи.

#### Источник:

**Nanotechweb:** Zinc oxide makes good nanolasers (http://nanotechweb.org/cws/article/tech/32747;jses-sionid=3CAA12148F89EFB96BC446BB30BC84F4)

#### **ДНК помогает формировать** трехмерные наноструктуры

Нанотехнологии получили новый мощный инструмент исследования и прототипирования наноструктур. Две разные команды ученых в США смогли с помощью цепей ДНК направить самосборку наночастиц золота в трехмерную структуру.

Обычно наноразмерные базовые блоки формируют вполне определенные структуры методом самосборки. Довольно трудно заставить их сформировать что-либо другое, особенно, если речь идет о контроле формы и размера готовой структуры во всех трех измерениях. Однако ученые Чэд Майркин (*Chad Mirkin*) и Джордж Шатц (*George Schatz*) из Северо-Западного университета (*Northwestern University*) смогли заставить молекулу ДНК направлять сборку наночастиц-блоков.

Параллельно с Майркином и Шатцем работала команда ученых под руководством Олега Ганга (*Oleg Gang*) из Национальной Лаборатории Брукхэвена (*Brookhaven National Laboratory*). Они пошли по аналогичному пути, прикрепляя к молекуле ДНК наночастицы золота. В проведенном ими эксперименте была сформирована трехмерная наноструктура с кристаллической симметрией из золотых наночастиц. При этом молекулы ДНК играли роль лесов, на которых располагались строительные блоки-наночастицы (рис. 3, см. четвертую сторону обложки).

Наночастицы размером всего 10 нм присоединялись к цепям ДНК, и как только молекула встречала комплементарный участок с такой же наночастицей на конце, формировалась пара строительных блоков. Благодаря удачному расположению комплементарных участков разных пар ДНК-наночастиц была сформирована трехмерная сетка из наночастиц.

После формирования структуры ученые ее нагрели для того, чтобы удалить фрагменты ДНК и получить завершенную золотую наноструктуру.

Майркин уверен, что в будущем ученым удастся формировать из наночастиц не только кубические структуры, но и пирамиды, и геометрию посложнее. Вся прелесть метода заключается в легком программировании молекул ДНК, которые выступают в роли лесов для наночастиц.

Ученые считают, что их открытие будет полезно в наноэлектронике, фотонике и другом производстве наноструктур заданного типа. О своей работе они сообщили в журнал Nature.

#### Источник:

Nanotechweb: DNA helps self-assemble nanoparticles. (http://nanotechweb.org/cws/article/tech/32707; jsessionid=94EA1052F8D4B8743D4129179C3B19B9).

#### Радио на нанотрубках: дубль второй

Первое транзисторное радио, выполненное полностью из устройств, содержащих нанотрубки, создано нанотехнологами из Университета Иллинойса (University of Illinois). Благодаря нанорадио исследователи услышали отчет о пробках в Балтиморе, транслируемый радиостанцией этого города. Как говорят ученые, это первое радио, в котором из нанотрубок сформирована матрица, эффективно прилегающая к слою полупроводника. Преимущество метода, предложенного учеными, заключается в том, что технология легко воспроизводима в промышленных условиях.

Основное достижение ученых заключается в том, что им удалось создать матрицу параллельных горизонтально расположенных углеродных нанотрубок внутри "бутерброда",





сформировав готовую плату-шаблон для дальнейшего размещения электроники (рис. 4).

Вырастить параллельные ряды нанотрубок оказалось достаточно просто — нанотехнологии давно известен метод химического осаждения в паровой фазе (CVD-метод). Только теперь ученые использовали в качестве основы подложку из кварца. Формирующиеся нанотрубки в точности росли вдоль кристаллической структуры кварцевого кристалла, образуя ровные ряды. После этого было проще сформировать из ряда нанотрубок в полупроводниковом сэндвиче нанотранзисторы. Так как все нанотрубки были параллельны, то и электрические свойства получившихся нанотранзисторов были аналогичными. При этом нанотрубки в составе каждого транзистора работали параллельно, что позволило устройству пропускать достаточно большую силу тока при работе. А это, в свою очередь, позволяет добиться высокого коэффициента усиления как в радиочастотном, так и в диапазоне аудиочастот (рис. 5, см. четвертую сторону обложки).

"Коэффициент усиления настолько высок, что вы сможете слушать радио, подключив к нанотранзисторному приемнику даже обычные наушники!" — говорит один из исследователей Джон Роджерс (John Rogers). Более того, промышленными методами наноэлектроники сразу можно изготовить множество наноустройств на основе нанотрубок.

Недавно исследователи уже сообщали о нанорадио на основе одной-единственной нанотрубки. Недостаток этого исследования заключался в последующем усилении сигнала,

а теперь, благодаря массиву нанотрубок, эта проблема отпала. "Преимущество нашей технологии состоит в том, что все компоненты нанорадио (антенны, RF-усилители и аудиоусилители) формируются из блоков-матриц параллельно расположенных нанотрубок", поясняет Роджерс.

Сейчас цель ученых — создать электронное устройство, содержащее до ста нанотранзисторов-блоков.

Результаты своей работы Роджерс и его коллеги опубликовали в PNAS.

#### Источник:

**Nanotechweb.org:** Nano-radios move on (http:// nanotechweb.org/cws/article/tech/32617;jsessionid= 8639157EE58D3BA7741FE318B29B62A4)

#### Нанотрубки могут уменьшить традиционную микроэлектронику

Интегрированные микросхемы, например кремниевые чипы, полностью зависимы от внутренних соединений между микросхемами.

Дело в том, что при уменьшении размеров медных проводов, их проводящая способность меняется, поэтому есть некоторый барьер, ограничивающий показатели скорости работы чипа, связанный напрямую с толщиной медного проводника.

Нанотехнологи уже давно используют нанотрубки в качестве "экспериментальных" нанопроводников. Благодаря их маленьким размерам можно плотнее упаковать микросхемы внутри чипа, уменьшив, таким образом его размер. Однако до сих пор не было продемонстрировано ни одного работоспособного кремниевого чипа с нанотрубками в качестве проводников внутри. Но нанотехнологии не стоят на месте, и недавно ученые из Университета Стэнфорда (Stanford University) и компании Toshiba смогли впервые использовать металлизованные углеродные нанотрубки внутри чипа, который работает на таких же скоростях, что и обычная электроника. В тестовом образце ученые смогли получить частоты около 1 ГГц. Открытие ученых может здорово поддержать закон Мура, которому достаточно трудно развиваться дальше без уменьшения медных проводников. Теперь же их могут заменить нанотрубки. Как говорят ученые, это первый шаг к внедрению нанотрубок в традиционную электронную продукцию: память, процессоры и другую микроэлектронику. Как следствие — модернизированные чипы обязательно будут меньше по размерам.

#### Источник:

**PhysOrg:** Engineers demonstrate nanotube wires operating at speed of commercial chips (http://www.physorg.com/news120922775.html)

# Ученые создали "сверхприлипающую" поверхность

Уже несколько лет ученые пытаются повторить удивительные способности маленькой ящерицы — геккона. И вот, исследователям из Беркли удалось продвинуться еще на шаг в создании нового типа материала, который, возможно, позволит в будущем людям карабкаться по стенам с такой же легкостью, как это делает геккон.

Команде нанотехнологов из Калифорнийского Университета в Беркли (University of California) давно известно, почему геккону удается ползать по стенам. Все дело в миниатюрных волосках нанометровых размеров, расположенных на ногах рептилии. Они и обеспечивают прилипание ящерки к поверхности.

Нанотехнологии сегодня могут обеспечить почти точное воспроизведение прилипающей поверхности ноги геккона, вот только



Рис. 6. Полимерная поверхность, имитирующая липкие части ноги геккона
ученые долгое время не могли подобрать необходимый для этого материал. Ранее использовали даже кремниевые нановолоски, полученные фотолитографической техникой, однако они не давали должного сцепления с поверхностью для прилипания. В новом исследовании ученые взяли новый материал — жесткий полипропилен, из которого был сформирован "ковер" из нанонитей диаметром 600 нм, что в 100 раз меньше диаметра человеческого волоса (рис. 6).

И, как ни странно, жесткий полипропилен показал лучшие результаты, чем все остальные материалы (кремний и ряд полимеров). Получившаяся пленка площадью около двух квадратных сантиметров может держать на вертикальной стеклянной поверхности груз до 400 грамм! Это почти 1/6 от "прилипательной" силы геккона, и это максимум, что исследователи могут сегодня добиться от наноматериала. То есть пока природа лучше понимает в нанотехнологиях, чем ученые (рис. 7, см. четвертую сторону обложки).

Но ученые не расстраиваются, так как полученный результат сообщает о том, в каком направлении должны развиваться дальше полимерные нанотехнологии.

### Источник:

**PhysOrg:** The pitter patter of little feet... climbing straight up a wall (http://www.physorg.com/news 120845139.html)

## Рентгеновский микроскоп достиг рекордного разрешения

Ученым удалось сконструировать рентгеновский микроскоп нового типа, отличающийся высоким разрешением. Это позволит ученым более детально исследовать структуру материи и свойства материалов. Работала над новым *x*-микроскопом Межнациональная команда исследователей из Университета Калифорнии в Лос-Анжелесе (University of California at Los Angeles), Австралийского Синхротрона (Australian Synchotron) и национальной лаборатории Аргонны, штат Иллинойс (Argonne National Laboratory in Illinois).

Дело в том, что повышать разрешение рентгеновской микроскопии можно почти до 0,1 нм, это связано с "граничным размером" длины волны рентгеновского излучения. Этот почти атомный предел (0,1 нм — размер атома средних размеров) недостижим пока рентгеновским микроскопам, но команде ученых удалось к нему приблизиться.

По сути дела, — как объясняет Джанвей Миао (*Jianwei Miao*), это один из наиболее точных рентгеновских микроскопов на сегодняшний день. Он может не только давать изображения материала, но и его элементный состав. Атомная спектроскопия, например, может рассказать о составе исследуемого материала, но не о его структуре, представляя только спектр образца.

Естественно, для исследований материалов это не слишком удобно. Например, материалы с допированием (с микронными вкраплениями других материалов) как раз удобно исследовать, видя не только их атомарную структуру, но и разделение атомов по элементам.

Микроскоп, изобретенный исследователями, использует технологию резонансной рентгеновской дифракции. Этот микроскоп нового типа не имеет линз, что снимает ограничение по глубине фокуса, вынуждающее использовать тонкие образцы (рис. 8, см. четвертую сторону обложки). Вместо линз в микроскопе используется отверстие диаметром 10 мкм, пространственно выбирающее наиболее когерентную часть рентгеновского излучения с преобладающей длиной волны.

В первую очередь микроскоп дает два рентгеновских дифракционных изображения образца, один — до края полосы поглощения образца, другой — немного выше. Край полосы поглощения — это значение энергии, которую может поглотить материал без ответного излучения фотоэлектрона. Разница между двумя дифракционными картинами дает возможность получить пространственное распределение элементов. А "карта" коэффициента рефракции образца поможет показать состав материала по элементам.

Ученые продемонстрировали работу на образце с вкраплениями висмута (Ві) на кремниевой подложке (Si). Атомы висмута втрое больше по размеру, чем атомы кремния, и это было отлично видно на изображениях, полученных после обработки данных микроскопом.

Цифровая камера микроскопа может хранить в памяти до тысячи изображений, поэтому ученые разработали эволюционный алгоритм, выбирающий только лучшие изображения для построения пространственного распределения элементов. Новый микроскоп будет полезен не только ученым-материаловедам, но и в полупроводниковой промышленности, и при изучении процессов самосборки.

О своей работе ученые сообщили в свежем выпуске *Physical Review Letters*.

### Источник:

**PhysOrg:** Microscope Sees with Nanoscale Resolution:

(http://www.physorg.com/news120739181.html)

## Европейский проект GRAND займется развитием графеновой наноэлектроники

Полупроводниковая промышленность давно заметила новый наноматериал — графен. Нанотехнологии позволяют наладить его производство, остановка только за работоспособными устройствами на его основе. Для развития графеновой наноэлектроники Европейским Союзом сформирован проект GRAND, предусматривающий применение графена тогда, когда технологические возможности миниатюризации традиционной CMOS-технологии исчерпаются. Консорциум включает в себя аналитическую, теоретическую и экспериментальную группы. В состав GRAND входит ряд европейских предприятий и исследовательских лабораторий. Координатор проекта, компания АМО, предоставит базу для разработки гибких нано-CMOS-микросхем с графеновыми переключателями и соединительными проводниками. Партнер проекта IUNET разработает базу для математического моделирования графеновой наноэлектроники, а компания CEA-LETI сфокусируется на разработке методов массового производства устройств на основе графеновой логики. За теоретические и лабораторные изыскания отвечает команда нанотехнологов из Отделения нанотехнологий национального института Тиндалла (Tyndall National Institute). Ученые из Кембриджского университета займутся анализом низкотемпературных графеновых устройств.

По сути дела, консорциум GRAND представляет собой развернутую схему коммерциализации графеновых технологий с целью создания коммерчески успешных продуктов. Такое развитие коммерциализации нанотехнологий не может не радовать, так как похоже европейские специалисты выбрали один из самых надежных методов для того, чтобы привести продукт из лаборатории на мировой рынок. Как говорят представители консорциума, первые результаты GRAND сможет продемонстрировать уже к концу 2008 года.

### Источник:

Nanotech-Now: Research Project on Graphene Nanoelectronic Devices kicks off in 2008 (http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story\_id = 27552)

## Национальная Нанотехнологическая Инициатива США опубликовала новый стратегический план

В конце декабря 2007 года Национальная Нанотехнологическая Инициатива США (NNI) опубликовала корректировку стратегического плана развития нанотехнологий в стране. План описывает видения проблемы, а также цели, которые планируют достигнуть в новом году. NNI утверждает, что США были в прошлом году лидером в области нанотехнологических R&D. Как говорят официальные представители NNI, каждые три года проводится корректировка первоначального стратегического плана, в последний раз корректировка была в 2004 году.

Особое внимание в новом плане уделено наномедицине, в основном в области диагностики онкологических заболеваний и их терапии. Также в области наноэлектроники был отмечен перспективный наноматериал графен и логические переключатели на его основе. Эти и другие уточнения первоначальных ветвей развития нанотехнологий в стране утвердил Наблюдательный Совет Президента в области науки и технологий и Национальный исследовательский совет Национальных Академий.

Полностью скачать и прочитать новый стратегический план можно по адресу (pdf 1.7 Мбайт): http://www.nano.gov/NNI\_Strategic\_Plan\_2007.pdf

### Источник:

**Small Times:** National Nanotechnology Initiative releases new strategic plan (http://www.smalltimes.com/display\_article/316242/109/ARTCL/none/none/1/National-Nanotechnology-Initiative-releases-newstrategic-plan/)

# Информация

### Л. Раткин

## МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД — РОССИЙСКОЙ НАНОИНДУСТРИИ

С 23 по 28 сентября 2007 года в Москве проходил XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, организованный Российской академией наук, Российским химическим обществом им. Д. И. Менделеева, Правительством Москвы, Министерством образования и науки РФ, Национальным комитетом российских химиков и Российским союзом химиков. Одной из основных тем форума, посвященного столетию Менделеевских съездов, и проводимого под эгидой Международного союза по теоретической и прикладной химии, являлись вопросы, связанные с научными исследованиями в сфере нанотехнологий и наноматериалов.

Работа, посвященная механизмам роста, оптическим и структурным свойствам эпитаксиальных нанострукгур типа квантовых точек и нановискеров (нитевидных нанокристаллов) различных полупроводниковых соединений III-V, перспективных для применения в том числе в наносенсорах, микро- и оптоэлектронике, была представлена на форуме лауреатом Нобелевской премии академиком Ж. И. Алферовым и чл.-корр. РАН В. М. Устиновым (Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр РАН). Была показана зависимость процессов формирования наноструктур от размерных эффектов, избирательно влияющих на морфологические свойства получаемых объектов и характер их роста.

Доклад академика М. В. Алфимова (Центр Фотохимии РАН) о роли наноструктур при создании материалов и перспективных устройств касался задач компьютерного моделирования при создании наноструктур, самоорганизации наночастиц в макро- и микроансамбли, определения процессов в органических и неорганических наноструктурах с изменением их свойств, проблем многоуровневой организации материалов из наночастиц и процессов самоорганизации в наноструктуры молекул и атомов. Рассматривались возможности применения наноструктурированных материалов в экологии, нано- и микроэлектронике, энергетике, здравоохранении и машиностроении.

Необычные каталитические свойства наноразмерных комплексов палладия и никеля на примере стерео- и региоселективного присоединения молекул со связями Е-Е и Е—Н к алкинам были рассмотрены в сообщении академика И. П. Белецкой (МГУ им. М. В. Ломоносова) и В. П. Ананикова (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН). Были выделены закономерности, позволяющие более глубоко понять механизм реакций присоединения связей по схеме "элемент-элемент" и "элемент-водород" к непредельным молекулам. Развитием темы авторов стал их доклад совместно с С. С. Залесским и Н. В. Орловым о палладиевых и никелевых наноразмерных комплексах — селективных катализаторах присоединения молекул со связью E-H (E = S, Se) к алкинам.

Сотрудники Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины С. В. Волков и Т. А. Мирная представили результаты научного исследования ионных жидкокристаллических расплавов и стекол алканоатов металлов, в которых было установлено, что смектическая структура алкоанатных мезоморфных стекол (MC) позволяет осуществлять высокоскоростную голографическую запись, исчисляемую в наносекундах, востребованную в современных телекоммуникационных оптоволоконных системах для сверхбыстрых оптических переключателей. Нанопористая структура MC способствует ориентации и стабилизации наночастиц различной природы (нанотрубки, фуллерены и т. д.).

Вопросы использования нанотехнологий в качестве основы новой наукоемкой экономики XXI века получили подробное освещение в выступлении члена-корреспондента РАН М. В. Ковальчука (Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, РНЦ "Курчатовский институт"). Формы организации исследований и их междисциплинарный характер были рассмотрены в контексте ближайших задач и перспектив нанотехнологических НИР и ОКР, определенных инициативой Президента РФ В. В. Путина "Стратегия развития наноиндустрии".

Темой доклада академика А. И. Русанова (Санкт-Петербургский госуниверситет) являлась термодинамика наноструктур (так называемая нанотермодинамика), одним из ключевых положений которой служит расчет супрамолекулярного химического потенциала. Наибольший интерес среди агрегативных малых систем вызывают мицеллы, необычность свойств которых потребовала пересмотра и уточнения ряда свойств положений термодинамики. Например, противоречащий классическим уравнениям Оствальда—Фрейндлиха и Кельвина рост растворимости с размером может быть объяснен путем строгого разграничения неустойчивых и устойчивых состояний в равновесном распределении молекулярных агрегатов по размерам.

Заместитель директора Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН д-р физ.-мат. наук О. М. Саркисов среди новых направлений исследований в химии на базе фемтосекундных технологий особо выделил результаты, касающиеся наноразмерных систем — углеродных нанотрубок и оксидов титана. В частности, подчеркивалась перспективность анализа физико-химических процессов с фемтосекундным временным и нанометровым пространственным разрешением, вследствие сочетания многофотонной флуоресцентной спектроскопии с микроскопией ближнего поля.

Вопросам моделирования геометрии и прогнозирования свойств полиэдральных наноструктур посвятили совместный доклад И.В. Станкевич (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН) и Л. А. Чернозатонский (Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН). Фуллерены и графеновые структуры, углеродные и неуглеродные нанотрубки составляют важные классы полиэдрических наноструктур, обнаруженных экспериментально благодаря широкому спектру квантово-химических методов.

Химический факультет и Смолли институт нанотехнологии университета им. У. М. Райса (г. Хьюстон, США) на съезде представлял профессор В. Н. Хабашеску с сообщением о химической модификации, применении и свойствах наноструктурных форм углерода (НФУ). Диспергирование НФУ в полимерах с получением нанокомпозитов нового поколения улучшает механические свойства полиэтилена, нейлона, полипропилена и эпоксидных материалов, а также повышает чувствительность методов масс-спектроскопии для анализа биотканей, липидов и пептидов.

В исследовании член-корреспондента А. К. Чибисова (Центр фотохимии РАН) методом наносекундного лазерного фотолиза изучались реакции одноэлектронного окисления димеров тиакароцианиновых красителей. При анализе спектров поглощения красителей выявлено существование полос, соответствующих расщеплению синглетного возбужденного уровня димеров, имеющих, в отличие от мономеров, квантовый выход интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

Характеризации гибридных сферических наночастиц "остов/оболочка" согласно дифракционной картины было посвящено выступление Г. С. Юрьева из Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. Проблемы структурного анализа веществ с использованием синхротронного излучения и компьютерных моделей строения были затронуты в его совместном докладе с Б. С. Семухиным (Институт физики прочности и материаловедения СО РАН). Работа программ компьютерного моделирования пространственного строения иллюстрировалась, в частности, примерами построения цилиндрического и сферического наноалмаза, с последующей возможностью создания моделей нано-CdSe/полиэтилена и наноалмаз/олигопептидов.

Перспектива развития отечественной наноиндустрии была в фокусе внимания представителей Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Темой выступления Г. Б. Сергеева совместно с В. Е. Боченковым были газочувствительные наноматериалы, в частности, результаты исследования изменений электрофизических свойств наноструктурных тонкопленочных изделий при адсорбции паров аммиака и воды. В материале Г. Б. Сергеева и Т. И. Шабатиной обсуждались вопросы криоформирования и конкурентных взаимодействий в гибридных металлмезогенных наносистемах, капсулирование которых в полимерные пленки приводит к формированию стабильных в широком диапазоне температур наноматериалов.

Примером коммерциализации разработок в сфере нанотехнологий и внедрения в хозяйственный оборот результатов интеллектуальной деятельности является создание в Нижегородском государственном техническом универсис тете совместно московской фирмой "ХОРСТ" наноразмерных систем для разделения газовых смесей. В сообщении В. М. Воротынцева и В. М. Малышева демонстрировались экспериментально полученные результаты очистки гексафторида серы, по многим показателям совпадающие с теоретическими расчетами. Сотрудничество фирмы и вуза позволило создать методы непрерывной и направленной газогидратной кристаллизации с широкой сферой промышленного применения.

Новый препаративный безреагентный способ разделения электролитов на нейтральных нанопористых полимерных сорбентах, основанный на дифференцированном исключении (эксклюзии) электролитов в соответствии с размерами гидратированных ионов, анонсировали на съезде З. К. Блинникова, В. А. Даванков, Л. А. Павлова и М. П. Цюрупа (Институт элементоорганических соединений РАН). Благодаря высокой сорбционной активности нанопористого полимера, метод позволяет освободить электролиты от примесей органических соединений.

Компьютерное материаловедение неорганических нанотрубок — чрезвычайно сложная и вместе с тем актуальная научная проблема, суть которой сумел донести до слушателей сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН А. Л. Ивановский. В частности, иллюстрировалась возможность прогноза механически индуцированных фазовых переходов в нанотурбулентных веществах с формированием новых, отсутствующих в соответствующих кристаллических формах фаз.

Сообщение К. Б. Оганесяна из Института общей и неорганической химии им М. Г. Манвеляна НАН Республики Армения раскрывало особенности свойств и структуры синтетического содосодержащего кремнезема с нанометрическим распределением компонентов. Отмечалось большое практическое значение исследований для комплексной переработки природного минерального сырья на примере натриевого ереванита-25, применяемого для изготовления стекол и в керамике специального назначения.

Сотрудники Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН А. А. Аскадский, М. А. Краюхина, Е. А. Курская, Н. А. Самойлова и И. А. Ямсков подготовили материалы по амфифильным сополимерам малеиновой кислоты, применяемым в качестве стабилизаторов наночастиц серебра, перспективных для применения в бактерицидных и антифунгальных средствах.

Методом получения нанодисперных частиц может быть избран мягкий механохимический синтез, и это убедительно показали в своем исследовании Л. Г. Каракчиев и Е. Г. Аввакумов из Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Для решения проблемы предохранения нанодисперсных частиц от агрегирования выбирается реакция с получением соли, служащей для них матрицей.

Самоорганизация, транспортные и рецепторные свойства наноструктурированных функциональных поверхностей, сформулиро-

ванные в докладе М. А. Калининой и В. В. Арсланова, позволили детально рассмотреть различные стратегические направления настройки двумерных пленок дифильных и недифильных соединений для транспортировки молекул и ионов в пленках. На основе стратегий разработаны разные типы новых селективных одно- и многослойных матриц, и с помощью фазового разделения в смешанных монослоях реализована идея "супрамолекулярной помпы".

Совместный труд сотрудников Института общей физики (ИОФ) им. А. М. Прохорова РАН и ФГУП "НИТИОМ ВНЦ "ГОИ им. С. И. Вавилова", в числе которых — академик В. В. Осико, коллеги из ИОФ и ГОИ Т. Т. Басиев, В. А. Демиденко, К. В. Дукельский, И.А. Миронов, Ю.В. Орловский, А. Н. Смирнов и П. П. Федоров, был посвящен проблеме разработки фторидной оптической нанокерамики. Приведенные данные атомно-силовой и электронной микроскопии свидетельствуют о наноструктурном характере природной керамики CaF2 Суранского месторождения, образцы которой имеют аномально высокую вязкость разрушения — от 3 до 6 раз выше, чем у монокристаллов.

Гораздо сложнее решаются задачи, связанные с самоорганизацией нанодисперсных компонентов в олигомерных средах, о которых повествовалось в выступлении директора д-ра техн. наук В. Н. Стрельникова и сотрудников С. А. Астафьевой, В. А. Вальцифера и И. В. Вальцифера из Института технической химии УрО РАН. Созданная реокондуктометрическая установка способствует выявлению закономерностей образования пространственно-непрерывных наноструктур дисперсных компонентов в олигомерном связующем полимерных материалов, наполненных нанодисперсными углеродными компонентами.

Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек (КТ) типа "ядро/оболочка" — совместное исследование научного коллекти-

ва в составе Е. А. Жукова, Д. Н. Дирина, С. Г. Дорофеева и Р. Б. Васильева с Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова. Исследование КТ различными методами способствовало выявлению бесструктурного краевого поглощения, соответствующего пространственному разделению электроннодырочной пары между оболочкой и ядром с уменьшением перекрывания волновых функций электрона и "дырки", при этом спектральный анализ фиксировал переход между режимами локализации электрона при толщине оболочки около 1 нм.

Основные положения теории, практики и создания технических приложений, связанных с изучением наноразмерных интервалов дисперсных частиц вещества, были озвучены в сообщении Г. М. Волкова из МГТУ-МАМИ. Перспективой наноиндустриального применения созданных материалов может служить промышленная одностадийная технология нанокомпозитов системы "матрица—наполнитель".

В докладе Э. В. Панова, В. М. Огенко и С. В. Волкова из Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины были отражены основные положения концепции использования для синтеза наноматериалов в качестве перспективных сред специализированных расплавов. Например, электролиз расплавов неорганических солей карбонатов и хлоридов щелочных металлов приемлем для синтеза углеродных наночастиц и кластеров, причем выращенные из расплавов кристаллы существенно отличаются от обычных, что связано с их избирательной адсорбцией.

Также на Менделеевском съезде, включавшем в себя порядка 20 разделов, сателлитных симпозиумов и круглых столов, в частности, специализированную секцию "Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии" под руководством академика РАН Ю. Д. Третьякова, были заслушаны и другие выступления и сообщения.

### ПРЕЗЕНТАЦИЯ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА "НАНОТЕХНОЛОГИИ" МФТИ

18 марта 2008 г. в 14.00 в Московском физико-техническом институте (государственном университете) (МФТИ) по адресу: Московская область, город Долгопрудный, состоялась презентация научно-образовательного центра "Нанотехнологии" МФТИ.

Организаторами мероприятия выступили МФТИ и Муниципальный фонд поддержки предпринимательства и инновационной деятельности г. Долгопрудный при поддержке Инновационной палаты г. Долгопрудный.

К участию в презентации приглашены представители министерств и ведомств Российской Федерации, Правительства Московской области, администрации города Долгопрудный, известные ученые, представители инновационных компаний.

В России, вступившей вслед за США, Японией и передовыми европейскими странами в нанотехнологическую гонку, разворачивается целый ряд Федеральных целевых программ, посвященных решению огромного спектра проблем, простирающихся от развития инфраструктуры нанотехнологий до решения проблемных задач наноиндустрии. Научно-образовательный центр (НОЦ) "Нанотехнологии", созданный в рамках реализации Федеральной адресной инвестиционной программы по созданию типового НОЦ по направлению "Нанотехнологии" и инновационной образовательной программы МФТИ "Наукоемкие технологии и экономика инноваций" на базе уникального оборудования, стал первым Центром мирового превосходства по направлению "Нанометрология" в организациях высшей школы России.

В рамках презентации НОЦ "Нанотехнологии" прошла встреча студентов, аспирантов и преподавательского состава МФТИ с руководством НОЦ, ведущими учеными в области нанотехнологий, представителями Инновационной палаты и Муниципального фонда поддержки предпринимательства и инновационной деятельности города Долгопрудный.

На встрече рассматривались вопросы развития научно-исследовательской составляющей учебного процесса МФТИ в области нанотехнологий и вопросы взаимодействия НОЦ "Нанотехнологии" и бизнес-инкубатора Муниципального фонда поддержки предпринимательства и инновационной деятельности г. Долгопрудный в целях создания условий для проведения НИОКР и коммерциализации научных разработок студентов, аспирантов и молодых ученых МФТИ в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники.

В рамках презентации было организовано посещение НОЦ "Нанотехнологии" и встреча с его сотрудниками.

## CONTENTS

Gretchikhin L. I. Nanoparticles and Nanotechnologies	2
Boulyarsky S. V., Basaev A. S., Romanovich R. U. Hydrogen Physical Adsorption on Carbon Nanotubes 2	27
Doroshevich V. K. Requirements to System of Designing of Microcircuits	32
Razumnaya A. G., Kuprina Yu. A., Chebanova E. V., Kabirov Yu. V., Petrovich E. N. The Preparation of Materials	
on the Base of Solid Solution Systems $Ba((Ti_{1-x}Mn_x)O_3 \text{ and } Pb((Ti_{1-x}Mn_x)O_3 \dots \dots$	33
Kurganskaya L. V. Process for Growing Hetero Epitaxial Structures n-SiC/Si and Microwave Hall Effect Research on	
<i>40 GHZ</i>	37
Deulin E. A., Mirzoev Abdudzhabbor, Mirzoev Abdugaffor. Discussion of "Hydrogen Illness" Precipitation in Pipe Line	
Tubes Material and Development of Vacuum Methods for its Protection	<del>1</del> 0
Basaev A. S., Danilyuk A. L., Andreyenko A. V., Labunov V. A., Prudnikova E. L., Tagachenkov A. M., Yanushkevich	<b>K.</b> I.
Magnetic Structure Model of Cementite Nanoparticles Incapsulating Carbon Nanotubes. Part 1 4	14
Agafonov V. M., Orel A. A. Simulation of Physical Processes Occurred in Molecular-Electronic Transducer Based on	
Planar Technology	50
Yashin K. D., Osipovich V. S., Bozhko T. G., Login V. M. Contemporary Developing of MEMS	57
Glukhova O. E., Saliy I. N. A Fullerene Thermodetecter	54

#### 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: it@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4/1. Телефон редакции журнала (495) 269-5510. E-mail: it@novtex.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 20.03.2008. Подписано в печать 23.04.2008. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 9,8. Уч.-изд. л. 11,19. Заказ 362. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15