# 

# 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 и в систему Российского индекса научного цитирования

### 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. Квардаков В. В. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Нарайкин О. С. Никитов С. А. Сауров А. Н. 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. Захаревич В. Г. Кальнов В. А. Карякин А. А Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А Норенков И. П. Панич А. Е. Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н. Серебряников С. В. Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков С. П. Тодуа П. А. Шубарев В. А.

Отв. секретарь Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель: Издательство

"Новые технологии"

### **НАНОТЕХНОЛОГИИ**

СОДЕРЖАНИЕ \_\_\_\_\_

<b>Гаврилов С. А., Герасименко Н. Н., Рыгалин Б. Н., Тимошенков С. П.</b> Наноинженерия — воплощение нанотехнологии в реальной про- дукции	3
Булярский С. В., Басаев А. С. Адсорбция атомов и молекул углеродными нанотрубками	7
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ	
Басаев А. С., Сауров А. Н., Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Добрего К. В., Резнев А. А. О горении микро- и наноструктурированных порошков кремния	22
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
Лабунов В. А., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е. Л., Новицкий А. Н., Басаев А. С., Мюллер Г., Прияткин Н. С. Полевые эмиссионные катоды на основе структурированных в форме меандра массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок	30
<b>Годовицын И. В., Сайкин Д. А., Федоров Р. А., Амеличев В. В., Маль- цев П. П.</b> Расчет параметров тестовой структуры МЭМС-акселерометра, изготовленного с использованием КНИ-пластин	39
Максимов Е. М. К вопросу о чувствительности многослойного тонкопленочного магниторезистивного датчика	45
Информация	49
<b>Указатель</b> статей, опубликованных в журнале "Нано- и микросистемная техника" в 2009 г	52
Contents	55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (http://www.microsystems.ru) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2003 г. в разделе "ПОИСК СТАТЕЙ", а с 2004 г. — в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

- по каталогу Роспечати (индекс 79493); •
  - по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
- Адрес для переписки: e-mail: nmst@novtex.ru

Издается с 1999 г.

• в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2009



# МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ И МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ"

9 октября 2009 г. (г. Зеленоград) состоялась международная конференция "Технологии микро- и наноэлектроники и микросистемной техники" в ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям и с участием Института нанотехнологий микроэлектроники РАН и ГОУ ВПО "Московский государственный институт электронной техники (технический университет)".

### В состав Программного комитета вошли:

Председатель программного комитета: Вернер В. Д. — д-р физ.-мат. наук, проф., председатель НТС ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ

Гуляев Ю. В. — академик РАН, директор-организатор ИНМЭ РАН

Косичкин О. А. — канд. техн. наук, зам. директора ИНМЭ РАН

Кузнецов В. И. — д-р техн. наук, директор по науке и развитию ASM, Нидерланды

Лабунов В. А. — академик НАНБ, гл. науч. сотрудник, БГУ информатики и радиоэлектроники, Белоруссия

Никитов С. А. — чл.-корр. РАН, зам. директора ИРЭ РАН

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

Сауров А. Н. — чл.-корр. РАН, директор ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ

Чаплыгин Ю. А. — чл.-корр. РАН, ректор Московского государственного института электронной техники (ТУ)

Шелепин Н. А. — д-р техн. наук, зам. генерального директора по науке ОАО "НИИМЭ и завод "Микрон"

В международной конференции приняли участие ученые, специализирующиеся в следующих областях:

• *Теория и моделирование нанотехнологии*: самоорганизация в полупроводниковых структурах; квантовые точки и нити, наноразмерные кластеры, образование, разрушение, легирование, в том числе одноатомное; термодинамика образования кластеров и комплексов; кинетика кластеризации и преципитации в неупорядоченных полупроводниковых структурах; кинетика эпитаксиального роста пленок, квантовых нитей и точек.

- Нанотрубки и пористые материалы: структура, механические свойства, процессы роста, электронные и магнитные свойства, явления переноса, спектроскопия, люминесценция, комбинационное рассеяние света, приборы на основе квантовых проволок: сенсоры, полевые транзисторы, биосенсоры, тензодатчики, МЭМС и др.
- Наноэлектроника: принципы конструирования нанообъектов, одноэлектронные приборы, приборы с квантовыми ямами, однофотонные приборы, особенности диагностики и контроля качества; влияние процессов разупорядочения.
- *Наносенсоры*: новые материалы для наносенсоров, фуллерены и сенсоры на них, среды с упорядоченными наноразмерными включениями, датчики давления, вибрации и ускорений.
- Микроэлектромеханические системы и наноустройства: перемещения, движения, перекачки жидкости, позиционирования.
- Биотехнологии, медицина и здравоохранение: биочипы, молекулярные кластеры, сенсоры для биоструктур; применение наноразмерных объектов в медицине, здравоохранении и других областях науки и техники.
- *Радиационные материалы*: радиационное дефектообразование; изменение свойств материалов под воздействием излучений; кластеризация, дислокации, изменение механических и электрических свойств полупроводников и полупроводниковых структур.

По решению Оргкомитета конференции наиболее интересные и подготовленные доклады в виде статей печатаются в данном номере журнала "Нанои микросистемная техника".

Текущая информация о конференции — на сайте www.tcen.ru

> По поручению Оргкомитета конференции *д-р техн. наук, проф. П. П. Мальцев*

# **Ч**<sub>lанотехнологии</sub>

УДК 621.38-022.532

С. А. Гаврилов, д-р физ.-мат. наук, проректор по научной работе,

Н. Н. Герасименко, д-р физ.-мат. наук, нач. лаб., Б. Н. Рыгалин, д-р техн. наук, помощник проректора по науч. работе, С. П. Тимошенков, д-р техн. наук, зав. каф.,

Московский государственный институт электронной техники, e-mail: rmta@miee.ru

# НАНОИНЖЕНЕРИЯ — ВОПЛОЩЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ В РЕАЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Рассматриваются вопросы наноинженерии, под которой понимается в общей форме система технических методов и средств для создания наносистем, включая наноматериалы, наноустройства и наносистемную технику. В данной работе термин наноинженерии рассматривается, прежде всего, на примерах в области наносистем, связанных с электронными приборами и системами.

**Ключевые слова:** наноинженерия, наноматериалы, нанотехнологии.

Появление и развитие нанотехнологий, нашедших отражение в государственных программах и в материалах средств массовой информации, делает закономерным вопрос: "Что же, собственно, интересует общество? Нанотехнология или реальная продукция, создаваемая с помощью этой технологии?" Ответ достаточно очевиден и состоит в том, что, хотя нанотехнология и обладает самостоятельной ценностью, но конечный продукт, а именно изделия, полученные с ее помощью, являются основной целью.

В связи с этим уже сейчас достаточно ясно, что практически любое приборное решение с использованием нанотехнологии является достаточно сложным сочетанием различных конструктивных подходов с учетом материалов и элементов с принципиально новыми свойствами, обусловленными переходом в наноразмерную область. При этом требуется решение инженерных задач, связанных с измерением параметров, привлечением новых технологических процессов и необходимостью сочетания принципиально новых свойств отдельных компонентов и устройств. Во всех этих случаях речь идет о самостоятельном направлении под общим названием "наноинженерия".

Под *наноинженерией* можно понимать в наиболее лаконичной и общей форме систему технических методов и средств для создания наносистем, включая наноматериалы, наноустройства и наносистемную технику. Эти термины в области наноиндустрии применяются в соответствии с предложенными определениями в Концепции развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года, одобренной в основном Правительством Российской Федерации (18 ноября 2004 г.), и Программе развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года (2008 г.). Применяя эти термины, можно более детально увидеть перспективу развития наноинженерии.

В данной работе термин наноинженерии мы будем иллюстрировать прежде всего на примерах в области наносистем, связанных с электронными приборами и системами, поскольку, во-первых, это направление наиболее близко авторам настоящей работы, а во-вторых, как нам представляется, содержит наиболее яркие примеры с точки зрения использования новых принципов и критериев, определяющих понятия наноматериалы, нанотехнологии и т. д. Кроме того, здесь можно видеть рождение принципиально новых классов приборов и устройств и их достаточно широкое внедрение в современную практику.

Прежде всего следует отметить, что микроэлектроника с переходом на проектные нормы 45—46 нм становится *наноэлектроникой*.

В связи с этим прежде всего обращает на себя внимание приборно-технологическое направление, связанное с развитием микроэлектроники на базе кремниевой планарной технологии. Современная мировая практика достигла уровня проектных норм ~13 нм. В этом случае для технологии и собственно для функционирования приборной структуры возникают специфические проблемы, которые характерны уже для наноэлектроники. По нашему мнению, использование термина *нанотехнология* вполне правомерно, поскольку при создании реальных приборов и интегральных схем могут встретиться не только принципиальные трудности либо новые явления (обсудим некоторые возможные ниже), но и возникнуть серьезные затруднения с реализацией технологического процесса в части использования технологического и контрольно-измерительного оборудования, материалов и т. д., что также требует дополнительных исследований и изучения.

Коснемся сначала уже существующей информации о новых явлениях, которые достаточно вероятно придется учитывать при разработке принципиальных схем, расчете параметров приборов, а также особенностей их эксплуатации.

Прежде всего отметим, что при переходе на обозначенные выше проектные нормы можно столкнуться с проявлением квантово-размерных эффектов [1—3]. На этом, однако, возможные "сюрпризы" не заканчиваются. Упомянем только некоторые, наиболее важные, по нашему мнению.

1. Существенно возрастает роль структурных дефектов. В частности, точечные дефекты вакансионного и междоузельного типов могут не только полностью изменять свойства отдельных элементов, но и сами по себе проявлять квантоворазмерные свойства, т. е. демонстрировать, например, люминесценцию с резко увеличенной квантовой эффективностью, гигантское комбинированное рассеяние света и т. д.

2. Роль полей упругих напряжений, особенно в пограничных областях отдельных элементов, может резко отличаться от привычных для микроэлектроники эффектов. Это явление может быть связано, в частности, с отступлением от закона Холла—Петча, т. е. с переходом по мере уменьшения размера от процесса увеличения микротвердости к резкому проявлению пластичности.

3. При проектировании элементов с размерами порядка 20 нм и менее необходимо учитывать тот факт, что при этом известные свойства материала могут существенно отличаться. В частности, уменьшается температура плавления, изменяются химические свойства материала, например, благородные металлы становятся химически активными и т. д.

Очень важно обсудить особенности технологических процессов и, соответственно, применяемого в них оборудования при переходе на наноразмерные проектные нормы. Обратим внимание только на очень серьезно обсуждаемые в мировой литературы проблемы, связанные с литографией.

Следует отметить, что если раньше, 15—20 лет назад, в национальных программах развитых стран основное внимание уделялось возможности применения синхротронного излучения для литографии, то к настоящему времени усилия сосредоточены в другом направлении для создания топологических наноразмеров — использование оборудования, работающего в различных областях оптического спектра излучения (глубокий ультрафиолет), и совершенствование конструктивных особенностей литографического оборудования.

Разумеется, следует отдельно обсуждать проблемы проектирования и моделирования таких устройств, что, по-видимому, потребует новых подходов как к самому процессу проектирования [4], так и к применяемому оборудованию.

Одним из наиболее важных направлений является создание электронных приборов на базе гетероструктур, в которых эффект размерного квантования достигается именно в пограничной области между двумя сопрягающимися материалами, где необходимость сопряжения между ними приводит к образованию узкой области, которая по размерным параметрам и наблюдаемым эффектам может соответствовать понятию квантовая яма, или квантовый барьер. На этом принципе в настоящее время создан большой ряд приборов наноэлектроники, включающих транзисторы с высокой подвижностью электронов, туннельно-резонансные диоды, гетероструктурные биполярные транзисторы, гетероструктурные каскадные лазеры и т. д. [2], которые относятся к СВЧ наносистемам.

Другим впечатляющим примером является разработка новых подходов к солнечной энергетике будущего на основе нанофотоники и нанофотовольтаики. В государственных программах США, Японии, Германии, Австралии самостоятельно выделяются направления, базирующиеся на создании каскадных генераторов с включением наноразмерных составляющих. Это приводит к резкому возрастанию эффективности преобразования солнечной энергии. Если для обычного монокристаллического кремния расчетный теоретически возможный предел КПД составляет 28,5 %, то ожидаемая эффективность кремниевых каскадных структур, преобразующих солнечную энергию, составляет 49 %. В этот каскадный преобразователь входят слои аморфного кремния, слои, содержащие нанокристаллы кремния, и собственно монокристаллический кремний.

Для *наноэлектроники*, СВЧ наносистем, нанофотоники и нанофотовольтаике решение ряда инженерных задач вполне укладывается в понятие *наноинженерия*.

Общим направлением *наноинженерии* следует считать создание приборов и устройств, в состав которых входят компоненты, конструктивные элементы, детали и другие составляющие, построенные на использовании наноструктурных материалов (нанокристаллов, гетероструктур, тонких пленок и пористых материалов) и реализующие при этом принципиально новые свойства, обусловленные переходом в наноразмерную область.

Принципиальной особенностью функциональных наносистем, т. е. изделий наносистемной техники, является необходимость решения проблем, связанных с сочетанием наноразмерных элементов и применения *наноинженерии*.

Типичными примерами микро- и наносистемной техники являются различные наноустройства и прежде всего нано- и микроэлектромеханические системы (НЭМС и МЭМС), при проектировании которых может эффективно применяться наноинженерия.

В наносистемной технике могут быть встроены компоненты, разработанные с использованием наноразмерных эффектов электронного характера, т. е. квантово-размерных эффектов. При этом должны учитываться и перечисленные выше эффекты, определяющие механические, тепловые, химические свойства не только самих компонентов, но и всей инженерной (приборной) системы в целом. Здесь наноинженерия в качестве самостоятельного направления должна базироваться на специфических подходах, связанных как с необходимостью конструктивного сочетания компонентов, так и с потребностью разработки новых методов расчета и моделирования. Рабочие параметры НЭМС и МЭМС определяются не только конструкционными особенностями, но также в большой степени зависят от выбора материалов и технологии, которые используются для их получения [5]. Как было отмечено выше, свойства материалов на "наномасштабе" значительно отличаются от свойств объемных материалов. Как ожидается, быстродействие микромеханических механизмов (ключей, акселерометров) благодаря повышенной износостойкости в скором времени может достигнуть гигагерцовых частот.

Интересно отметить тот факт, что само развитие теоретических представлений о возможных процессах и явлениях в наноразмерных структурах (нанообъектах, наносистемах) послужило сильнейшим стимулирующим фактором для появления целого комплекса наноинженерных решений, основанных на применении нанотрубок. Использование углеродных нанотрубок в этих решениях явилось первым этапом в материализации новых возможностей. Однако успешные попытки технической реализации электронных приборов с использованием нанотрубок привели к появлению целого ряда новых направлений в наноинженерии (датчики разного назначения, каналы в кремниевых МДП-транзисторах) [6], а также стимулировали попытки создания новых конструкционных материалов с повышенной прочностью, оптических материалов с высокой электропроводностью и т. д. Следует отметить, что многочисленные усилия по использованию углеродных нанотрубок стимулировали также работы по созданию и использованию приборов и устройств на неорганических нанотрубках, в том числе трубках природного происхождения (асбест) и расширения области применения *наноинженерии*.

Разработка наносистемной техники и развитие методов *наноинженерии* включает:

- разработку новых технологий создания и применения наносистем, в том числе с использованием наноматериалов;
- изучение и прогнозирование свойств наносистем;
- целенаправленную разработку наносистем с заданными свойствами и характеристиками функциональных наносистем.

Отдельно следует выделить специфические проблемы *наноинженерии*, обусловленные нетривиальностью решения задач по измерению параметров таких структур (например, размеров отдельных элементов). Кроме того, продолжая рассмотрение геометрических задач, упомянем необходимость прецизионного измерения перемещений в НЭМС, возможность фиксации предельных точек этих перемещений. Конечно, техника сегодняшнего дня уже выдвинула технические решения в этом направлении. Однако развитие массового производства в области нанотехнологий требует принципиально новых решений даже в совершенствовании приборов этого типа.

Еще одной самостоятельной и достаточно широкой областью развития *наноинженерии* можно считать создание наноразмерных приборов и устройств, где размерный фактор сам по себе является отличительным параметром, позволяющим рассматривать эти приборы как самостоятельное инженерное направление.

В связи с этим прежде всего следует упомянуть целый спектр нанороботов различного назначения и, соответственно, различных конструктивных решений. Наиболее смелые идеи посвящены созданию нанороботов медицинского назначения, способных самостоятельно функционировать в организме человека и осуществлять точечную доставку лекарств к больным и поврежденным органам. Отдельным направлением можно считать замену традиционных методов производства сборкой молекулярными роботами сложных интегральных систем непосредственно из атомов и молекул, вплоть до персональных синтезаторов и копирующих устройств, позволяющих изготовить любой предмет.

Все это сегодня видится только в далекой перспективе, однако уже сейчас разработаны уникальные наноустройства. В их числе электрокинетические (электроосмотические) микронасосы, построенные на основе микрокапилляров и нанотрубок.

Как известно, электрокинетическое перекачивание основано на использовании эффекта образования двойного электрического слоя на границе раздела полярная жидкость—твердый диэлектрик. Такие насосы могут применяться в современной медицине, в биотехнологии и в аналитической химии за счет возможности прецизионного регулирования и микропроцессорного управления потоками жидкостей на уровне микролитров и даже нанолитров в минуту [7].

Рассматривая возможности наносистем, подчеркнем объединяющую их общую особенность, связанную с тем, что наноструктуры, разные как по конструкции, так и по областям применения, обладают повышенной радиационной стойкостью [8], что делает их особенно интересными для специальных применений, в частности, для использования в космической технике. В свою очередь, это обстоятельство дает возможность рассмотреть новые области применения *наноинженерии*.

С примерами различных вариантов наносистемной техники, в которой требуется применение *наноинженерии*, можно ознакомиться в обзоре [9].

Важно подчеркнуть, что в настоящее время Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии введены в действие с 1 июля 2009 г. на территории Российской Федерации следующие стандарты в области микросистемной техники: ГОСТ РВ 0159-002—2008 "Микросистемная техника военного назначения. Термины и определения" и ГОСТ РВ 0159-003—2008 "Микросистемная техника военного назначения. Термины, определения и буквенные обозначения параметров".

Следует отметить, что Государственной корпорацией "Российская корпорация нанотехнологий" сформирован проект Программы стандартизаций в наноиндустрии по тематическим направлениям, определенным в федеральной целевой программе "Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008—2010 годы", на основе предложений, представленных техническими комитетами по стандартизации, осуществляющими работы в сфере нанотехнологий, головными организациями отраслей по направлениям развития нанотехнологий в составе национальной нанотехнологической сети, а также другими организациями, применяющими наноматериалы и нанотехнологии.

Головной организацией раздела Программы стандартизации в наноиндустрии по тематическому направлению *"Наноинженерия"* является ГОУ ВПО "Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)".

В качестве приоритетных в Программе выбраны задания в соответствии с тематической направленностью национальной нанотехнологической сети и проектов в области нанотехнологий и продукции наноиндустрии, принятых к инвестированию из средств ГК "Роснанотех".

Учитывая комплексный характер Программы стандартизации в наноиндустрии, для целей стандартизации устанавливается обобщенная классификация объектов стандартизации, включающая внутренние градации нанотехнологий с подвидами для каждого конкретного направления, которая обусловливает структуру и содержание разделов Программы.

### Наноэлектроника и нанофотоника:

- материалы наноэлектроники, в том числе:
- полупроводниковые материалы и наногетероструктуры;
- нанотрубки и нанопроволоки;
- нанокомпозиты, молекулы и биоструктуры;
   наноэлектронные приборы, в том числе:
- запоминающие устройства с наноразмерами элементов;
- логические переключатели с нанопотреблением энергии;
- нанофотоника;
- нанофотовольтаика;
- СВЧ наносистемы;
- квантовые процессоры. Наноинженерия:

— наноинженерия в приборостроении и машиностроении;

- микро- и наносистемная техника;
- микро- и наноэлектромеханические системы;
- нанооптика;
- наносенсоры;
  - интерфейсы и транспорты наносистем;
  - технология формирования наноструктур;
  - комплекс методов контроля наносистем:
  - метрологическое обеспечение наносистем;
- микроскопия наносистем;
- испытания наносистем;
- сертификация наносистем.

# Функциональные материалы и высокочистые вещества:

наноструктурированные металлы и сплавы
 с особыми механическими свойствами;

•

— особо чистые металлы и сплавы;

 наноструктурированные керамические и композиционные материалы и покрытия;

- сенсорные нанокомпозиты;

 водородабсорбирующие наноматериалы, интеркаляционные материалы и твердые электролиты;

— катализаторы;

- особо чистые вещества и порошки.

Кроме того, в Программе стандартизации в наноиндустрии имеются и другие разделы: функциональные материалы для энергетики; функциональные материалы для космической техники; нанобиотехнологии; конструкционные наноматериалы; нанотехнологии для систем безопасности.

### Список литературы

1. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. 496 с.

2. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.

3. Герасименко Н. Н. Джаманбалин К. К., Медетов Н. А. Самоорганизованные наноструктуры на поверхности и в объеме полупроводников. Алматы: LEM: 2002. 190 с.

еме полупроводников. Алматы: LEM: 2002. 190 с. 4. **Chaplygin Y., Krupkina T.** The process window TCAD methodology for DFM in the field of deep submicron nodes and nanoscale transistors // Internationa; Conference "Micro- and nanoelectronics 2007". October 1<sup>st</sup>-5<sup>th</sup>, Moscow-Zvenigorod, Russia. 2007. P. 1–5.

5. Тимошенков С., Бойко А., Симонов Б. Чувствительные элементы МЭМС: технология определяет параметры // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2008. № 1. С. 80-82.

6. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 152 с.

7. Тетерин К. А., Бастрыкина Н. С., Тихонов Н. А., Хамизов Р. Х. Математическая модель динамики массообменных процессов в сорбционно-мембранном микронасосе // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т. 7. Вып. 1. С. 11–27.

8. **Герасименко Н. Н., Смирнов Д. И.** Радиационная стойкость наноструктур // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 9. С. 2—11.

9. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника: Мировые достижения — 2008 / Под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2008. 430 с.

### УДК 538.95; 539.21

**С. В. Булярский**, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., Ульяновский государственный университет, e-mail: bsv@ulsu.ru,

**А. С. Басаев**, канд. физ.-мат. наук, зам. директора, ГНЦ РФ НПК "Технологический центр" МИЭТ, e-mail: A. Basaev@tcen.ru

# АДСОРБЦИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Получены формулы, позволяющие вести расчеты изотерм и вероятностей адсорбции в зависимости от действия внешних факторов, учитывать различные типы взаимодействия при адсорбции. Разработанная математическая модель позволяет раздельно находить кинетические коэффициенты при десорбции различно расположенных молекул и уменьшает возможные систематические ошибки при анализе экспериментальных результатов.

Теоретические модели апробированы на примере физической и химической адсорбции водорода и физической адсорбции кислорода. Приведены данные по параметрам адсорбантов, описанных в научной литературе.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, адсорбция, термодинамика адсорбции, изотермы адсорбции, кинетика адсорбции.

### Введение

Углеродные нанотрубки обладают уникальными параметрами [1]. Они были обнаружены в 1991 г. [2] и привлекли исследователей разнообразием электрических, оптических, эмиссионных, химических и механических свойств [1, 3]. Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т. е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Расчет плотности электронных состояний графитовых нанотрубок различного диаметра и геометрической структуры показал следующее:

- графитовые нанотрубки имеют графитоподобную электронную структуру;
- плотность электронных состояний в трубках в отсутствие внешних воздействий определяется лишь *радиусом* трубки, уменьшение радиуса трубки приводит к значительному возрастанию плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Структура нанотрубок описывается двумя целыми индексами (*m*, *n*), указывающими координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. В зависимости от значений индексов нанотрубки могут иметь как полупроводниковый, так и металлический характер проводимости [1].

Процессы адсорбции могут изменять величину и тип проводимости. Поэтому эти процессы

в электронике углеродных структур могут играть ту же роль, что и процессы легирования твердых тел. Действительно, легирование подразумевает проникновение примесных атомов в глубь твердого тела. В углеродной нанотрубке понятие глубина как таковая отсутствует. Вся трубка, а также пучки трубок, одностенные и многостенные трубки — это поверхности, состоящие из углеродных шестиугольников.

Разветвленная удельная поверхность нанотрубок, достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [3, 4]. Изучение процессов адсорбции углеродными нанотрубками, выявление природы этих процессов и определение их параметров являются важной и актуальной проблемой нанотехнологий [1]. Например, адсорбция кислорода способствует росту концентрации дырок в нанотрубках, хотя она не является хемосорбцией и химических связей кислорода с атомами углерода не устанавливается [3-6]. При адсорбции нанотрубка изменяет свою электронную структуру, что решающим образом сказывается на ее электронных свойствах [7, 8]. Понимание данных процессов, а также наличие адекватных математических моделей могут стать основой для создания новых перспективных технологий приборов на базе углеродных нанотрубок.

Первые работы по определению сорбционной способности водорода были весьма оптимистичны. Они показывали высокую сорбционную способность: 5—10 вес. % [9], более 8 вес. % при 80 К и давлении 10 МПа [10, 11], 10—20 вес. % [12]. Заметим, что эффективности физической адсорбции способствует кривизна поверхности трубок [13]. Интенсивная адсорбция идет внутри трубок и в порах, образованных пучками нанотрубок [7, 14, 15]. Важную роль играют дефекты [8].

Адсорбционные процессы играют решающую роль в формировании механизмов переноса носителей заряда [16], а также эмиссии носителей заряда. Поэтому для создания управляемых технологий необходимо определение параметров адсорбции. Основным методом для их нахождения является исследование кинетики адсорбционных процессов, в частности, изучение кинетики десорбции. В данной статье проводится обзор теоретических и экспериментальных работ по проблемам адсорбции на углеродных нанотрубках (УНТ), изучается термодинамика и кинетика адсорбционных процессов в УНТ, а также разрабатываются алгоритмы определения параметров адсорбции. Расчеты проводятся на базе работ по минимизации свободной энергии Гиббса [17-20].

### Модели адсорбции в УНТ

При низких температурах (до 150 К) адсорбция носит в основном физический характер и устойчивых связей между углеродом и адсорбантом не образуется [21]. Физическая адсорбция обусловлена силами различной природы: Ван-дер-Ваальса, электростатической поляризации, электрического изображения. Все эти силы характеризует отсутствие обменного взаимодействия, которое характерно для хемосорбции [22]. Эффективности физической адсорбции способствует кривизна поверхности трубок [13]. При физической адсорбции не происходит распада молекулы на отдельные атомы и их перезарядки. Поэтому электронные процессы можно не принимать во внимание. Напротив, при хемосорбции, в процессе установления химических связей, осуществляется обмен электронами и дырками, и это необходимо учитывать. Отметим, что физическая адсорбция водорода наблюдается при низких температурах до 80 К и составляет не более 1,2 вес. % водорода [8, 23]. Столь невысокое значение физической адсорбции связано с ее природой [21, 22]. В этом случае не образуются химические связи, поэтому значение энергии не велико.

Напротив, для хемосорбции [21, 22] характерно образование ковалентных или ионных связей, а также перезарядка адсорбанта. Поэтому адсорбционные возможности вещества возрастают, а процесс адсорбции усложняется, так как для образования химической связи адсорбант должен преодолеть потенциальный барьер, а если он, как в случае водорода, существует в виде молекулы, то он должен перейти в атомарную форму. В то же время силы, удерживающие адсорбант, при хемосорбции больше, что увеличивает количество адсорбированного вещества. Это делает хемосорбцию углеродными нанотрубками перспективной для хранения водорода при температурах выше комнатной, что важно для водородной энергетики.

Углеродные нанотрубки в силу своей структуры занимают промежуточное положение между графитом и фуллереном [24]. Так как трубка образуется в процессе свертки графитовой плоскости, то она сохраняет  $sp^2\pi$ -гибридизацию и характерные для этой связи углы 120°. Вследствие перекрытия орбиталей  $P_z$  образуется классическая  $\pi$ -связь. Скручивание плоскости в трубку, с одной стороны, изменяет энергетику  $P_z$ -орбиталей, а с другой стороны, одна и та же гибридизация приводит к тому, что свойства поверхности нанотрубки приближаются к свойствам графитовой поверхности. В связи с этим характер хемосорбции должен быть сходным с графитом, однако энергетические характеристики могут отличаться. Они должны зависеть от диаметра трубки и ее структуры, которая может быть однослойной или многослойной и образовывать пучки. Поэтому в углеродных нанотрубках адсорбция возможна в различных местах: на внутренней и внешней поверхностях нанотрубок, а также в порах, образуемых пучками нанотрубок, причем каждое место может иметь свою энергию связи.

Опыты по исследованию парамагнетизма при адсорбции водорода графитом и адсорбции графитом атомарного водорода показали, что характер гибридизации связей атома адсорбента, на который происходит адсорбция водорода, изменяется: гибридизация  $sp^2\pi$  переходит в  $s^2p^2$  [25]. Это означает, что одна из о-связей углерода разрывается и к двум свободным связям присоединяются два атома водорода, образовавшиеся после диссоциации молекулы. Таким образом, хемосорбция водорода является активационной [26], сопровождается разрывом связей атома углерода и молекулы водорода. В то же время заряд при этом не изменяется, так как электроны не переходят от адсорбанта к адсорбенту или наоборот. Можно предполагать, что при хемосорбции водорода углеродными нанотрубками происходит этот же процесс.

Теоретические модели адсорбции разрабатывались в ряде работ [28]. В качестве объекта адсорбции рассматривался адденд, который представляет собой атом, молекулу или структурную группу. Адденды расположены над атомами графеновой поверхности таким образом, что сохраняется симметрия исходной УНТ. Результаты расчета показывают, что в результате адсорбции в электронном спектре УНТ появляются дискретные уровни, связанные с аддендами. Из расчетов [28] следует, что при любом типе адсорбции происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Этот эффект слабее выражен при физической адсорбции. В случае слабых донорно-акцепторных свойств адденда изменение ширины зоны не зависит от диаметра нанотрубки. При высоких концентрациях адденда появляются дискретные уровни, которые отщепляются от соответствующих зон. Положение этого уровня изменяется с изменением концентрации и донорно-акцепторных характеристик адденда. Очевидно, что при этом изменяются электрические и оптические свойства УНТ, что можно использовать в практических целях.

В работе [24] показано, что происходит локализация носителей заряда при физической адсорбции сложных органических молекул на УНТ, а это определяет изменение сопротивления нанопровода. Энергетический спектр зависит от жесткости молекулярной системы. Указанные расчеты подтверждаются методом молекулярной динамики [29].

Параметры адсорбции зависят от места адсорбции [30]. Адсорбция может происходить на внутренней и внешней поверхностях трубки, а также в порах, образованных пучками нанотрубок. Адсорбированные адденды могут быть подвижны [31]. Это подтверждено численными экспериментами по методу Монте-Карло.

Таким образом, при адсорбции изменяется электронная структура системы УНТ — адденд. Это приводит к изменению фундаментальных физических свойств нанотрубки, что можно использовать для создания сенсоров различных веществ.

### Термодинамика адсорбционных процессов

Изучение термодинамики процессов позволяет выявить условия существования устойчивых состояний системы и их параметры. Соответственно, условия — это режимы осуществления технологических процессов, а параметры — фундаментальные свойства адсорбента и адсорбанта.

Рассмотрим следующую модель адсорбционных процессов. В окружающей УНТ среде находится адсорбант α-типа. Он может находиться в молекулярной или атомной форме, которую будем называть частицами. Вне зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся частицы, среда при заданных условиях может удерживать определенное число частиц. В газовой фазе это соответствует началу конденсации, а в растворе насыщению. Предельное число частиц, которые могут находиться во внешней среде, назовем числом мест  $N_{\alpha}$ . Реально число частиц во внешней среде  $N_{\alpha}$  меньше, чем число мест  $N_{\alpha}^{\alpha}$ . Здесь и при дальнейшем изложении верхний индекс показывает, какое место занимает частица, а нижний индекс — тип этих частиц. В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления:

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

где  $p^{\alpha}$  — парциальное давление адсорбанта  $\alpha$ -типа, а  $p_s^{\alpha}$  — его парциальное давление насыщенного пара.

В результате адсорбции происходит захват частиц адсорбанта на места адсорбирующей поверхности, число которых  $N^{\beta}$ . Вероятность этого процесса определяется соответствующим кинетиче-

ским коэффициентом, который будет рассмотрен ниже. Число захваченных частиц адсорбанта на эти места —  $N_{\alpha}^{\beta}$ .

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

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [17—20], предполагает, что в системе существует равновесие: выравниваются температура и давление, и все кинетические процессы становятся стационарными. В этом случае при постоянных температуре и давлении должна быть минимальна свободная энергия Гиббса

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

Представим свободную энергию Гиббса системы в виде

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

где  $G^L$  — свободная энергия внешней фазы;  $N_{\alpha}$  — число частиц сорта  $\alpha$  во внешней фазе;  $G^S$  — свободная энергия кристалла;  $G^e$  — свободная энергия носителей заряда: электронов и дырок. Последняя составляющая свободной энергии характеризует часть свободной энергии, связанную с перезарядкой частиц (атомов и молекул адсорбанта), которая может сопровождать процесс адсорбции.

При решении задачи важную роль играют законы сохранения числа мест, числа частиц и заряда. Процессы размещения двух "независимых" частиц адсорбанта на УНТ на самом деле независимыми не являются. Взаимная обусловленность концентраций устанавливается посредством законов сохранения, перечисленных ниже.

Законы сохранения числа мест. Таких законов можно записать столько, сколько типов различных мест имеют нанотрубка и среда, с которой она контактирует. Каждый закон сохранения содержит все структурные единицы, занимающие места данного типа, например  $\beta$ :

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

Закон сохранения заряда. При протекании процессов хемосорбции возможен обмен носителями заряда УНТ и частицей адсорбанта. Закон сохранения заряда требует, чтобы нанотрубка была в целом нейтральна. Такое уравнение в системе единственно, однако роль его велика. Оно устанавливает своеобразный генеральный баланс, уравнивая заряды свободных носителей и ионизированных адсорбантов:

$$\varphi_e = n - p + \left\{ \sum_{\alpha, \beta} n_{\alpha}^{\beta} - \sum_{\alpha, \beta} N_{\alpha}^{\beta} d_{\alpha}^{\beta} \right\} (1 - \delta_{\alpha}^{\beta}), \quad (5)$$

где  $n_{\alpha}^{\beta}$  — число электронов, захваченных на дефекты УНТ, равное числу дефектов, захвативших электроны;  $N_{\alpha}^{\beta}$  — число адсорбированных частиц  $\alpha$ -сорта; величина  $d_{\alpha}^{\beta}$  принимает значение "1" для доноров и "0" — для акцепторов;  $\delta_{\alpha}^{\beta}$  — дельтафункция, введением которой учитывается, что собственные компоненты нанотрубки и среды, с которой она обменивается, не дают вклада в эту часть свободной энергии.

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

- составим уравнение для свободной энергии Гиббса нанотрубки 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

$$G = H - TS = H - TS_T - kT\ln W, \tag{6}$$

где W — термодинамическая вероятность состояния [17—20];  $S_T$  — тепловая часть энтропии.

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

$$g_{\alpha}^{\beta} = H_{\alpha}^{\beta} - TS_{\alpha}^{\beta}, \qquad (7)$$

где  $H_{\alpha}^{\beta}$  — энтальпия, а  $S_{\alpha}^{\beta}$  — колебательная энтропия адсорбции частицы. Из определения парциальной величины следует, что энергия дефектообразования может быть найдена умножением

10 -

этой величины на число частиц. С учетом этого запишем тепловую часть свободной энергии в виде суммы энергий образования нейтральных дефектов и ионизации электронных состояний:

$$G = \sum_{\alpha,\beta} N_{\alpha}^{\beta} g_{\alpha}^{\beta} + \left\{ E_{g} \left[ p - \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha}^{\beta} \left( 1 - d_{\alpha}^{\beta} \right) \right] + \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha}^{\beta} \left[ \left( N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta} \right) d_{\alpha}^{\beta} + n_{\alpha}^{\beta} \left( 1 - d_{\alpha}^{\beta} \right) \right] \right\} \left( 1 - \delta_{\alpha}^{\beta} \right), (8)$$

где  $\varepsilon_{\alpha}^{\beta}$  — энергия ионизации частицы. Индексы  $\alpha$ ,  $\beta$  пробегают все значения, поэтому в свободную энергию входят и атомы углеродной нанотрубки, и частицы среды, в которой нанотрубка находится.

Здесь воспользуемся выражением для термодинамической вероятности из работ [17—20]

$$W = \frac{(N_c)^n (N_v)^p}{n!} \prod_{\alpha, \beta} \frac{N^{\beta}! (r_{\alpha}^{\beta})^{n_{\alpha}^{\beta}} (R_{\alpha}^{\beta})^{N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta}}}{n_{\alpha}^{\beta}! (N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta})!}, \qquad (9)$$

где  $N_{c(v)}$  — эффективная плотность состояния в зоне проводимости (валентной зоне); n(p) концентрация свободных электронов (дырок);  $r_{\alpha}^{\beta}$  $\left(R_{\alpha}^{\beta}\right)$  — фактор вырождения заполненного (незаполненного) электронного состояния дефекта.

Данная вероятность учитывает перестановку электронов и дырок по состояниям разрешенных зон нанотрубки, адсорбантов по местам адсорбции и их возможную перезарядку при захвате на нанотрубку.

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

$$\Phi = G + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} + \sum_{\alpha} \lambda^{\beta} \varphi^{\beta} + \lambda_{e} \varphi_{e}, \qquad (10)$$

где  $\lambda_{\alpha}$ ,  $\lambda^{\beta}$  и  $\lambda_{e}$  — неопределенные множители Лагранжа, которые возникли из законов сохранения соответственно числа частиц (4), числа мест (3) и заряда (5). Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

Подставив (3)—(9) в (10), получаем функционал, который будем минимизировать:

$$+\sum_{\alpha,\beta} \left[ n_{\alpha}^{\beta} \ln r_{\alpha}^{\beta} + \left( N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta} \right) \ln R_{\alpha}^{\beta} + N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta} \right] \ln n_{\alpha}^{\beta} + n_{\alpha}^{\beta} - \left( N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta} \right) \ln \left( N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta} \right) - n_{\alpha}^{\beta} + N^{\beta} \ln N^{\beta} - N^{\beta} \right] + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left( N_{\alpha} - \sum_{\beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) + \sum_{\beta} \lambda^{\beta} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha} N_{\alpha}^{\beta} \right) + \lambda_{e} \left\{ n - p + \left[ \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha}^{\beta} - \sum_{\alpha,\beta} N_{\alpha}^{\beta} d_{\alpha}^{\beta} \right] \left( 1 - \delta_{\alpha}^{\beta} \right) \right\}.$$
(11)

На первый взгляд, уравнение (11) весьма громоздко. Однако при минимизации от этого функционала берутся частные производные. При дифференцировании большинство его слагаемых обращается в ноль, и мы получаем систему уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{\alpha}^{\beta}} = g_{\alpha}^{\beta} + \varepsilon_{\alpha}^{\beta} d_{\alpha}^{\beta} \left(1 - \delta_{\alpha}^{\beta}\right) - kT \left[\ln R_{\alpha}^{\beta} - \ln \left(N_{\alpha}^{\beta} - n_{\alpha}^{\beta}\right)\right] - \lambda_{\alpha} - \lambda^{\beta} - \lambda_{e} d_{\alpha}^{\beta} \left(1 - \delta_{\alpha}^{\beta}\right).$$
(12)

Формула (12) — это именно система уравнений. Число этих уравнений равно числу комбинаций, которые можно составить из индексов  $\alpha$  и  $\beta$ , соответствующих частицам различного типа и различным местам. В этих формулах взаимодействие дефектов не утрачено и заключено оно в множителях Лагранжа, физический смысл которых предстоит выяснить.

Пусть в формуле (12) стоят индексы только  $\alpha$ , что соответствует частице адсорбента во внешней среде, либо  $\beta$ , что соответствует атомам углерода нанотрубки. Тогда  $R_{\alpha}^{\beta} = 1$ , а  $n_{\alpha}^{\beta} = 0$ . В результате получаем уравнение, связывающее два из трех множителей Лагранжа:

$$\lambda^{\alpha} = -\lambda_{\alpha} + g_{\alpha}^{\alpha} + kT \ln N_{\alpha}^{\alpha}.$$
 (13)

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

$$\mu_{\alpha,\beta} = \mu^0_{\alpha,\beta} + kT \ln a_{\alpha,\beta}.$$
 (14)

Здесь  $\mu_{\alpha,\beta}^{0}$  — химические потенциалы чистого компонента,  $a_{\alpha,\beta}$  — активность компонента, связанная с его концентрацией по формуле  $a_{\alpha} = \gamma_{\alpha} X_{\alpha}$ , где  $\gamma_{\alpha}$  — коэффициент активности,  $X_{\alpha}$  — концентрация адсорбанта  $\alpha$ -типа.

Беря производную от формулы (12) по концентрации электронов либо дырок, устанавливаем

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 –

физический смысл еще одного множителя Ла-гранжа

$$\lambda_e = kT \ln \frac{n}{N_c} = -E_F, \tag{15}$$

т. е. множитель  $\lambda_e$  равен энергии Ферми  $E_F$ , взятой с обратным знаком.

Окончательные выражения для числа дефектов и электронов, захваченных на них, имеют вид

 $N_{\alpha}^{\beta} = N_{\beta}^{\beta} A_{\alpha}^{\beta} (1 + B_{\alpha}^{\beta}); \ n_{\alpha}^{\beta} = N_{\beta}^{\beta} A_{\alpha}^{\beta} B_{\alpha}^{\beta}, \qquad (16)$ 

где

$$A_{\alpha}^{\beta} = R_{\alpha}^{\beta} \frac{a_{\alpha}}{a_{\beta}} \exp\left\{\frac{1}{kT} \left[-g_{\alpha}^{\beta} + \left(E_{F} - \varepsilon_{\alpha}^{\beta}\right)d_{\alpha}^{\beta}\left(1 - \delta_{\alpha}^{\beta}\right)\right]\right\}; \qquad (17)$$
$$B_{\alpha}^{\beta} = \frac{r_{\alpha}^{\beta}}{R_{\alpha}^{\beta}} \exp\left\{\frac{1}{kT} \left[-E_{F} + \varepsilon_{\alpha}^{\beta} + \left(1 - d_{\alpha}^{\beta}\right)(E_{g} - 2\varepsilon_{\alpha}^{\beta})\right]\left(1 - \delta_{\alpha}^{\beta}\right)\right\}.$$

Из формулы (16) можно получить достаточно простые выражения для числа адсорбированных молекул. УНТ, как правило, имеет дырочный тип проводимости и является невырожденной, в этом случае

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{a_{\alpha}}{a_{\beta}} N_{\beta}^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{E_g - \varepsilon_{\alpha}^{\beta} - E_F}{kT}\right) + 1\right].$$
(18)

Из формулы (18) следует, что число адсорбированных частиц одного вида связано с концентрацией всех других адсорбированных атомов. Во-первых, от числа всех типов дефектов зависит  $N_{\beta}^{\beta}$  — число пустых мест адсорбции.

Если в случае дефектообразования в твердом теле это число стремится к числу атомов основной решетки, которое, как правило, много больше числа дефектов, то 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  $N_{\beta}^{\beta} = N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta}$ . Во-вторых, связь устанавливается посредством энергии Ферми, которая зависит от всех адсорбантов.

Формула (18) справедлива во всех случаях. Однако при физической адсорбции перезарядка адсорбанта практически не происходит, при этом

энергию активации электрона или дырки можно устремить к бесконечности, тогда выражение в квадратных скобках формулы (18) обращается в единицу. Заметим также, что при адсорбции число атомов углерода нанотрубки не меняется, а число дефектов мало по сравнению с числом основных ячеек, тогда  $a_{\beta} \rightarrow 1$ . Учитывая сказанное, для адсорбции частиц нескольких типов можно записать:

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}}{N^{\alpha}} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right).$$
(19)

При адсорбции одного типа атомов

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}}{N^{\alpha}} \left( N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta} \right) \exp \left( -\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT} \right).$$
 (20)

Из (20) получаем выражение для изотермы Ленгмюра [27]:

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N^{\beta} N_{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right)}{N_{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right) + N^{\alpha}} = \frac{Kp}{1+Kp} N^{\beta}, \qquad (21)$$

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

давление.

Формулы (18)—(20) позволяют рассчитывать концентрации адсорбированных частиц во всех случаях мономолекулярной адсорбции.

Влияние внешних полей и упругих деформаций на процессы адсорбции. Существование силового поля изменяет энергию кристалла, так как наряду с внутренней энергией появляется потенциальная энергия взаимодействующих частиц. Полная энергия кристалла (E) в этом случае будет равна сумме свободной энергии Гиббса (G) и потенциальной энергии силового поля  $E_p$ :

$$E = G + E_p. \tag{22}$$

Найдем полный дифференциал полной энергии в физически малом объеме, в пределах которого силовое поле не изменяется:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T, N} dp + \sum_{i} \left(\frac{\partial E}{\partial N_{i}}\right)_{T, p} dN_{i} (23)$$

Подставляем (22) в (23) и выполняем дифференцирование.

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 –

Можно считать, что потенциальная энергия силового поля не зависит от температуры и давления, тогда производные потенциальной энергии по параметрам системы обращаются в ноль. Производная от свободной энергии Гиббса по температуре — это энтропия системы, а производная от этой же величины по давлению является объемом. В результате получаем

$$dE = -SdT + Vdp + \sum_{i} \left( \frac{\partial G}{\partial N_{i}} + \frac{\partial E_{p}}{\partial N_{i}} \right)_{T, p} dN_{i}, \quad (24)$$

где V — объем УНТ.

Первое слагаемое в скобках — это химический потенциал частицы в отсутствии силового поля  $\mu_i(P, T, 0) = \frac{\partial G}{\partial N_i}$ . Второе слагаемое назовем потенциалом взаимодействия частицы с силовым

тенциалом взаимодеиствия частицы с силовым полем:

$$\varphi_i = \left(\frac{\partial E_p}{\partial N_i}\right)_{T, P}.$$
(25a)

Воспользовавшись определением химического потенциала, получаем:

$$\mu_i(P, T, F) = \mu_i(P, T, 0) + \varphi_i.$$
(256)

Таким образом, в силовом поле с напряженностью *F* химический потенциал частицы увеличивается на величину потенциала взаимодействия данной частицы с полем.

Рассмотрим, чему равна свободная энергия Гиббса нанотрубки, имеющей  $N^{\beta}$  мест адсорбции, в которых статистически распределены заряженные частицы адсорбантов двух типов  $\alpha$  и  $\gamma$  с концентрацией  $N^{\beta}_{\alpha}$  и  $N^{\beta}_{\gamma}$ . С учетом (256) и условия, что устойчивых пар не образуется, имеем:

$$G = \mu_{\beta}^{\beta} N_{\beta}^{\beta} + \left(\mu_{\alpha}^{\beta} + \varphi_{\alpha\gamma}\right) N_{\alpha}^{\beta} + \left(\mu_{\gamma}^{\beta} + \varphi_{\gamma\beta}\right) N_{\gamma}^{\beta} - kT \ln W,$$
(26)

где  $\mu_{\beta}^{\beta}$  — химический потенциал атомов углерода, составляющих нанотрубку;  $\mu_{\alpha}^{\beta}$  и  $\mu_{\gamma}^{\beta}$  — химические потенциалы соответствующих адсорбантов.

Электростатический потенциал взаимодействия описывается выражением

$$\varphi_{\alpha\gamma} = \varphi_{\gamma\alpha} = \frac{z_{\alpha} z_{\gamma} e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_s r_{\alpha\gamma}} = \frac{Q}{r_{\alpha\gamma}}, \qquad (27)$$

где  $r_{\alpha\gamma}$  — среднее расстояние между дефектами;  $z_{\alpha}$  и  $z_{\gamma}$  — зарядовые числа соответствующих адсорбантов;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная;  $\varepsilon_s$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды; Q > 0 — отталкивание, Q < 0 — притяжение. В силу того, что дефекты распределены статистически по узлам решетки, среднее расстояние между дефектами можно оценить по формуле

$$r_{\alpha\gamma} = \frac{1}{\sqrt[3]{N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta}}}.$$

Вопросы упругого взаимодействия наиболее подробно рассмотрены в [32]. При разложении энергии взаимодействия по степеням  $r^{-1}$  получаем, что главный член разложения меняется с расстоянием как  $r^3$ . Поэтому потенциал взаимодействия выберем в виде

$$\varphi_{\alpha\gamma} = \sigma/r^3$$
.

Свободная энергия кристалла принимает вид

$$G = \mu_{\beta}^{\beta} N_{\beta}^{\beta} + \mu_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} + Q N_{\alpha}^{\beta} \sqrt[3]{N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta}} + \mu_{\gamma}^{\beta} N_{\gamma}^{\beta} + Q N_{\gamma}^{\beta} \sqrt[3]{N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta}} + \sigma \left[ N_{\alpha}^{\beta} \left( N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta} \right) + N_{\gamma}^{\beta} \left( N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta} \right) \right] - kT \ln W. (28)$$

Проводя процедуру отыскания минимума энергии, получаем:

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}}{N^{\alpha}} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} + \varphi_{\alpha\gamma}}{\Theta}\right).$$
(29)

При учете приведенных выше выражений для упругого и электростатического взаимодействия получим

$$N_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}}{N^{\alpha}} \left( N^{\beta} - \sum_{\alpha \neq \beta} N_{\alpha}^{\beta} \right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta}}{kT} - \frac{2\sigma}{kT} \left( N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta} \right) - \frac{5Q}{3kT} \sqrt[3]{N_{\alpha}^{\beta} + N_{\gamma}^{\beta}} \right).$$
(30)

Формула (29) позволяет вычислять концентрацию адсорбированных молекул в различных случаях, когда адсорбция протекает во внешних силовых полях: упругих, электростатических, магнитных, при возбуждении системы оптическим излучением.

### Кинетика адсорбции

В основе выбранной кинетической модели лежат положения теории Ленгмюра, развитые в работе [22]:

- 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.

Рассмотрим в рамках теории Ленгмюра кинетику адсорбции. Уравнение адсорбции имеет вид

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = c_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha} \Big( N_{i}^{\beta} - N_{\alpha i}^{\beta} \Big) - e_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha i}^{\beta}, \qquad (31)$$

где  $N_{\alpha i}^{\beta}$  — концентрация атомов адсорбанта, связанных на 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 центрами адсорбции *i*-типа при единичной концентрации адсорбанта в газовой фазе;  $e_{\alpha i}^{\beta}$  — вероятность десорбции адсорбанта.

Для того чтобы решить уравнение (31), необходимо знать вид кинетических коэффициентов, определяющих вероятность адсорбции и десорбции газов. В состоянии равновесия правая часть уравнения (31) превращается в нуль. Подставив в это уравнение концентрацию адсорбанта (20), получаем выражение для вероятности адсорбции:

$$e_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N^{\alpha} \exp\left(-g_{\alpha i}^{\beta}/kT\right).$$
 (32)

Эксперимент по десорбции газов проводится в высоком вакууме при непрерывной откачке, поэтому давление адсорбированного газа (концентрация молекул  $N_{\alpha} = 0$ ) вне пределов нанотрубки стремится к нулю. При этом уравнение (31) упрощается:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = \sum_{i=1}^{m} \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dt} = -\sum_{i=1}^{m} v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha i}^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kt}\right) dt, \quad (33)$$

где  $v_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N^{\alpha}; g_{\alpha i}^{\beta}$  — парциальная свободная энергия адсорбции, введенная формулой (7).

В формуле (33) суммирование ведется по числу мест захвата атомов адсорбанта. Десорбцию с каждого места можно рассматривать независимо. Поэтому в уравнении (33) достаточно исследовать процесс десорбции с одного типа мест.

Нанотрубки перед определением скорости десорбции, как правило, отжигаются в высоком вакууме и температурах в пределах 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 нагреваются с постоянной скоростью, например,  $\gamma = 0.25$  К/с [33]. В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем:  $T = T_0 + \gamma t$  ( $T_0$  — температура начала нагрева). Как правило, она выбирается задолго до начала десорбции. В процессе нагрева тем или иным способом фиксируется количество десорбирущегося вещества. Таким образом, наблюдается термостимулированная десорбция вещества из нанотрубки. Для описания этого процесса в формуле (33) необходимо от аргумента *t* (время) перейти к *T* (температура). Делая замену переменных, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{N_{\alpha i}^{\beta}} = -\frac{v_{\alpha i}^{\beta}}{\gamma} \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kt}\right) dT,$$
(34)

где у — скорость нагрева образца.

Решение данного уравнения имеет вид

$$N_{\alpha i}^{\beta} = N_{\alpha 0 i}^{\beta} \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta}T}{\gamma}E_{2}\left(\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right], \qquad (35)$$

где  $E_2(x)$  — интегральная показательная функция второго порядка.

Уравнение (35) позволяет находить кинетические коэффициенты:  $g_{\alpha i}^{\beta}$  — свободную энергию адсорбции (связи молекулы) и  $v_{\alpha i}^{\beta}$  — 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

$$\frac{dN_{\alpha}}{dT} = \sum_{i=1}^{m} \frac{dN_{\alpha i}^{\beta}}{dT} =$$
$$= -\sum_{i=1}^{m} \frac{v_{\alpha i}^{\beta} N_{\alpha 0i}^{\beta}}{\gamma} \exp\left(-\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right) \exp\left[-\frac{v_{\alpha i}^{\beta} T}{\gamma} E_{2}\left(\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT}\right)\right]. \quad (36)$$

Здесь учтено, что

$$\frac{dE_n(x)}{dx} = -E_{n-1}(x),$$

асимптотическое разложение

$$E_n(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \left\{ 1 - \frac{n}{x} + \frac{n(n+1)}{x^2} - \dots \right\},\,$$

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009

а также, что в области температуры максимума производной скорости десорбции, как правило, x > 30.

Легко видеть, что когда вероятность десорбции молекулы становится сравнима с временем наблюдения, производная достигает максимума. Вероятность десорбции при температуре максимума пика с номером i ( $T_{mi}$ ) с систематической погрешностью

порядка  $k^2 T^2 / (g_{\alpha}^{\beta})^2$  определяется выражением

$$v_{\alpha i}^{\beta} = c_{\alpha i}^{\beta} N^{\alpha} = \frac{\gamma g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{m i}^{2}} \exp \frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{k T_{m i}}.$$
 (37)

Подставляя (37) в (36) и пользуясь аппроксимацией интегральной показательной функции, получаем уравнение

$$\frac{dN_{\alpha}}{dT} = \sum_{i=1}^{m} \frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{kT_{mi}} N_{\alpha i}^{\beta} Z \exp\left[-\frac{T^{2}}{T_{mi}^{2}} \left(1 - \frac{2g_{\alpha i}^{\beta}}{kT_{mi}}\right)Z\right], \quad (38)$$
  
rge  $Z = \exp\left[\frac{g_{\alpha i}^{\beta}}{k} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right].$ 

Аналогичное уравнение для термостимулированной десорбции электронов с ловушек было получено одним из авторов данной работы в [33]. Формула (38) очень удобна для анализа кинетики десорбции и позволяет с высокой точностью разделять десорбционные процессы на составляющие, раздельно определяя параметры десорбции. В этой формуле температура максимума и амплитуда пика оцениваются непосредственно из экспериментальной кривой, а подбирать необходимо только энергию связи, что можно сделать с точностью 1—2 %.

# Адсорбции кислорода и водорода углеродными нанотрубками

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 [5]. Сопоставление адсорбционной способности УНТ (CNT) с иными углеродными материалами, показывает, что УНТ не лидируют в адсорбционной способности. Проводились теоретические расчеты предельной сорбционной способности водорода [35—36]. С этой целью квантовомеханическими методами рассчитывалась свободная энергия адсорбции. При расчетах



предполагалось, что молекулы водорода образуют регулярную гексагональную решетку. В результате расчета термодинамического потенциала Гиббса при различных температурах и давлениях были вычислены плотности адсорбированного водорода в весовых процентах. При увеличении температуры плотность адсорбированных молекул испытывает фазовые переходы и изменяется скачкообразно (рис. 1) [36]. Это объясняется проявлением квантовых свойств адсорбированных молекул. Заметим, что экспериментально предсказанных скачкообразных изменений плотности адсорбированного водорода никто не наблюдал, и это вносит сомнения относительно точности теоретической модели. Отметим, что квантовые модели, рассчитанные из первых принципов, всегда нуждаются в верификации экспериментом.

Для атомарного водорода и алюминия, адсорбирующихся на УНТ типа "зигзаг", с различными коэффициентами хиральности рассчитаны энергии связи от вектора хиральности (рис. 2) [37]. Расчеты, выполненные в соответствии с первыми принципами, достаточно хорошо аппроксимируются выражением

$$g_{\alpha}^{\beta}(R) - g_{\alpha} + C_{\alpha}/R,$$

где R — вектор хиральности, а числовые параметры подгоночных коэффициентов имеют следующие значения:  $g_{\alpha}$  для водорода 1,49 эВ; а для алюминия — -0,02; коэффициент  $C_{\alpha} \approx 0,314$  эВ · нм.

В обзоре [38] суммируются результаты экспериментов различных авторов и показано, что энергия связи при физической адсорбции изменяется от 0,05 до 0,28 эВ, а при химической — от 1,5 до 2,4 эВ. Безусловно, эти результаты носят приближенный характер, так как подавляющее



Рис. 2. Расчетные зависимости энергий связи атомарного водорода и алюминия в зависимости от вектора хиральности. (Индексы хиральности указаны у каждой точки) [37]

число экспериментов и алгоритмов вычисления параметров не учитывают сложный характер адсорбции и не определяют раздельно адсорбцию для различного типа мест. Например, исследовалось дополнительное легирование литием на адсорбцию водорода [39], однако расчетным путем показано, что при этом адсорбция не увеличивается. В то же время имеется сообщение ученых университета Небраски о том, что Li хорошо адсорбируется на УНТ с энергией связи 2,7 эВ и увеличивает весовую долю адсорбированного водорода до 6 %.

Выше уже отмечалось, что определенную роль в процессах адсорбции могут играть дефекты

структуры УНТ [17, 40]. Расчеты показывают, что энергия связи при физической адсорбции на дефектах может изменяться в пределах от 0,11 до 0,29 эВ.

УНТ можно использовать в процессах разделения изотопов водорода [41]. На рис. 3 приведены изотермы изотопов водорода при 20 К. Данный рисунок показывает, что параметры адсорбции для водорода, дейтерия и трития различаются, и в связи с этим УНТ можно использовать для низкотемпературной сепарации.

Приведенный краткий обзор литературных данных показывает важность точного определения параметров адсорбции и позволяет сделать вывод о необходимости разработки новых методов определения параметров адсорбции. Ниже показано, как приведенные выше теоретические модели дают возможность с достаточной точностью определять параметры адсорбции водорода и кислорода.

Разработанные теоретические модели позволяют определять параметры адсорбции. Для расчета экспериментальные результаты [43] (рис. 4) пересчитывались из весовых процентов в относительные единицы. В первую очередь была рассчитана доля мест, занятых атомами водорода. Для этого использовалось очевидное выражение, учитывающее различие молекулярных весов водорода и углерода, причем считалось, что при физической адсорбции водород присоединяется в виде молекулы, а число мест адсорбции равно числу атомов



**Рис. 3. Изотермы [41] водорода при температуре 20 К.** Черные точки получены на трубках с индексами хиральности (10, 10), а светлые — с индексами (3, 0). Кружки соответствуют тритию, ромбики — дейтерию, а треугольники — водороду



**Рис. 4. Изотермы физической адсорбции водорода и их аппроксимация формулой (40).** Точки — эксперимент [43], сплошные линии — аппроксимация

углерода. Доля мест, занятых водородом, составляет

$$a = w\mu_{\rm C}/\mu_{\rm H_2},\tag{39}$$

где *w* — количество адсорбированного водорода в весовых процентах;  $\mu_{\rm C}$  — молекулярный вес углерода;  $\mu_{\rm H_2}$  — молекулярный вес водорода.

Затем выполнялось преобразование, которое должно было линеаризовать изотерму адсорбции:

$$\frac{a}{1-a} = pK = \frac{p}{p_s} \exp{-\frac{g_{\rm H}^{\rm C}}{kT}},\tag{40}$$

где  $g_{\rm H}^{\rm C}$  — свободная энергия адсорбции водорода. На экспериментальной зависимости, пред-

На экспериментальной зависимости, представленной на рис. 4, наблюдается два прямолинейных участка, которые соответствуют адсорбции с различных мест. Аппроксимация участков изотермы линейными зависимостями типа  $a_1p + a_2$ позволяют определить свободную энергию адсорбции водорода:

$$g_{\rm H}^{\rm C} = -kT\ln(a_1 p_{\rm s}). \tag{41}$$

Результаты расчета этой энергии для двух прямолинейных участков (рис. 4) дают значения 0,012 эВ и 0,021 эВ. Эти параметры позволяют вычислить концентрации адсорбированных молекул.

Исследование кинетики десорбции газов позволяет получить кинетические коэффициенты и рассчитать динамику технологических процессов.

Рассмотрим алгоритм определения упомянутых коэффициентов  $e_{\alpha i}^{\beta}$  и  $c_{\alpha i}^{\beta}$  на примере физической адсорбции кислорода. Для десорбции ки-



Рис. 5. Температурная зависимость скорости десорбции кислорода при нагреве с  $\gamma = 0,25$  К/с. Ромбики — экспериментальные данные по десорбции кислорода с поверхности аморфного графита, точки — экспериментальные данные по десорбции с углеродных нанотрубок [3], Сплошная линия — суммарная расчетная кривая, штриховые линии — расчеты по формуле (38) при свободной энергии адсорбции  $g^{\beta}_{\alpha}$ , эВ:

1 - 0,021; 2 - 0,050; 3 - 0,059; 4 - 0,068

слорода параметры найдены при сравнении формулы (38) с экспериментальными данными работы [3]. Результаты вычислений приведены в табл. 1 и представлены на рис. 5.

Для нанотрубок удалось выделить процессы десорбции с четырех различных мест и оценить вероятность десорбции, значение которой другими авторами не определялась. Десорбция с индексом i = 1 совпадает с десорбцией аморфного углерода. В соответствии с данными [21], теплота адсорбции кислорода на поверхности углерода изменяется в пределах 1600-3800 кал/моль, что соответствует энергии связи 0,017-0,038 эВ. По-видимому, процесс, приводящий к появлению пика 1 (рис. 5), связан с десорбцией с внешней поверхности трубки. Свободная энергия адсорбции с остальных мест выше, что можно связать с эффектом пористости. Можно предположить, что в этих случаях процессы соответствуют десорбции с дефектов, внутренней поверхности трубки и пор, образованных пучками нанотрубок. Если судить по количеству десорбированного кислорода, то, вероятно, энергия десорбции 0,059 эВ соответствует положению молекул газа внутри трубки, так как этот пик десорбционного процесса наиболее интенсивный. В целом, энергии процессов 2-4, приведенные в табл. 1, совпадают с оценкой 0,05 эВ для потенциала взаимодействия при физической адсорбции молекулы кислорода на углеродную нанотрубку [3]. Как и следовало ожидать, количество адсорбированных молекул пропорционально вероятности десорбции.

Вероятность захвата адсорбента  $c_{\alpha i}^{\beta}$  оценивалась по формуле (37) и приведена в табл. 1. Число мест, на которые осуществляется адсорбция, вычислялось с учетом того, что средний радиус нанотрубки 1,5 нм [1], а расстояние между атомами водорода 0,25 нм. Считая, что молекула кислорода может захватиться каждой ячейкой, получаем поверхностную концентрацию мест 6,4 · 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>, а объемную  $N^{\alpha} = 1,7 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Обращает внимание малое значение полученных вероятностей захвата адсорбента. Это дает основание предположить, что для адсорбции молекуле необходимо преодолеть отталкивающий потенциальный барьер с энергией  $\Delta_{\alpha}^{\beta}$ .

В этом случае коэффициенты захвата экспоненциально уменьшаются [20]:

$$c_{\alpha}^{\beta} = 2\pi R_{\alpha} D_{\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}}{kT_{m}}\right) = c_{\alpha0}^{\beta} \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}}{kT_{m}}\right),$$
 (42)

Таблица 1 Параметры десорбции кислорода с различных мест локализации

	Десорбция с места с индексом і				
Параметр процесса	1	2	3	4	
Энергия связи $G_{\alpha i}^{\beta}$ , эВ	0,021	0,050	0,059	0,068	
Вероятность десорб-	11,8	1310	3010	2180	
ции $v_{\alpha i}^{\beta}$ , $c^{-1}$					
Вероятность захвата ад-	—	$7,7 \cdot 10^{-20}$	$1,7 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$	
сорбента, $c_{\alpha i}^{\beta}$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>					
Энергия отталкиваю- щего барьера для фи- зической адсорбции	—	0,050	0,058	0,066	
кислорода $\Delta^{\beta}_{\alpha i}$ , эВ					

где  $R_{\alpha}$  — радиус захвата молекулы;  $D_{\alpha}$  — коэффициент диффузии. Коэффициент  $c_{\alpha 0}^{\beta} = 2\pi R_{\alpha} D_{\alpha}$ можно рассчитать, предполагая, что захват молекул на нанотрубку идет из полусферы радиуса  $R_{\alpha}$ . Адсорбция происходит из разреженного газа, который можно считать идеальным, тогда  $c_{\alpha 0}^{\beta} = 4, 4 \cdot 10^{-15}$ . Различия с данными табл. 1, по-видимому, связаны с существованием отталкивающих барьеров для физической адсорбции. Сопоставляя формулу (42) со значениями вероятности захвата адсорбанта (табл. 1), оцениваем энергию отталкивающих потенциальных барьеров. Приведенные в табл. 1 результаты позволяют сделать вывод, что механизм адсорбции кислорода нанотрубками связан с реакционным механизмом, т. е. при адсорбции молекуле необходимо преодолевать отталкивающий барьер.

Для десорбции водорода параметры адсорбционных процессов найдены при сравнении формулы (38) с экспериментальными данными работы [45]. Результаты вычислений приведены в табл. 2 и на рис. 6.

Для водорода удалось выделить процессы десорбции с трех различных мест, кроме того, определить вероятность десорбции, которая ранее не определялась. Результаты кинетических экспе-

Таблица 2 Параметры десорбции водорода с различных мест локализации

	Десорбция с места с индексом і			
Параметр процесса	1	2	3	
Энергия связи, эВ Вероятность десорбции, с <sup>-1</sup> Энергии связи из изотер- мы адсорбции, эВ	0,014 3,4 0,012	0,028 2,3 0,021	0,078 39 —	



Рис. 6. Кинетика десорбции водорода. Точки — эксперимент [23], линии — аппроксимации уравнением (38)

риментов хорошо согласуются с термодинамическими расчетами с использованием изотерм адсорбции.

Как уже отмечалось выше, хемосорбция водорода сопровождается разрывом связей С-С и образованием новых связей С-Н. Для анализа воспользуемся экспериментальными результатами, приведенными в работе [43], в которой достаточно убедительно показано, что хемосорбция водорода происходит именно с УНТ, а не с сопутствующими остатками синтеза. Нанотрубки в работе [43] синтезировались методом пиролиза ацетилена С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Исследовалась адсорбция водорода как сразу после синтеза УНТ, так и после термообработки в вакууме. Максимальное количество адсорбированного водорода, образцами массой 85 г., составляло от 0,12 до 0,27 вес. % в одностенных нанотрубках и до 0,3 вес. % в многостенных. Проводился вакуумный отжиг нанотрубок при температуре 2200 °С. Нанотрубки медленно разогревались до этой температуры в течение 30 мин и выдерживались при ней 5 ч. А затем также медленно охлаждались.

В работе [44] приведены экспериментальные результаты по кинетике десорбции до и после отжига. На первый взгляд десорбционный процесс происходит только с одного места. Однако моделирование с помощью формулы (38) (рис. 7), показало, что одной парциальной энергией Гиббса процесс десорбции описать нельзя, так как он но-



Рис. 7. Моделирование термостимулированной десорбции водорода по формуле (38). Точки — эксперимент [44], сплошные линии — расчет при энергиях десорбции, эВ: 1 - 1.7; 2 - 2.0; 3 - 2.4; 4 - 2.8; 5 - 3.2

сит более сложный характер. Использование формулы (38) позволило разделить десорбционные процессы на составляющие (рис. 8). Приведенные на рис. 8 результаты показывают, что отжиг изменяет относительную интенсивность различных процессов десорбции, что связано с изменением концентрации мест, с которых происходит десорбция в результате отжига. Сопоставление результатов приведено в табл. 3.

Процессы адсорбции водорода имеют достаточно сложный характер. Энергия связи при хемосорбции зависит от хиральности нанотрубок [37], от положения внутри, на поверхности либо в канале, образованном пучком нанотрубок. Так, например, для связи трубок в канале в работе [43] при-



Рис. 8. Разделение десорбционных процессов на составляющие по формуле (38). Точки — экспериментальные результаты работы [44]:

a — сразу после синтеза;  $\delta$  — после отжига при температуре 2200 °С в течение 5 ч. Энергии десорбционных процессов, эВ: I = 1,5; 2 = 2,4; 3 = 3,6

Таблица 3 Сопоставление интенсивности процессов десорбции одностенными УНТ до и после отжига

Параметр процесса	Десорбция с места с индексом <i>i</i>			
	1	2	3	
Парциальный потенциал Гиб- бса для процесса, эВ	1,5	2,4	3,6	
Количество десорбированного водорода до отжига, % вес.	11	76	13	
Количество десорбированного водорода после отжига, % вес.	3	17	80	

водятся значения энергии связи от 0,82 до 1,0 эВ. Расчеты, выполненные по методу потенциала [45], показывают, что энергия связи зависит от расположения связи между атомами водорода относительно иных химических связей. Получено, что при параллельном расположении связей атомов водорода относительно связи атомов углерода энергия связи при хемосорбции может достигать 3,0 эВ на один атом, что согласуется с данными табл. 3. По-видимому, значение адсорбции зависит от радиуса трубки и должно быть различным для одностенных и многостенных трубок, однако таких экспериментов не проводилось. Можно сделать вывод, что многообразие возможностей расположения водорода относительно поверхности трубки, наличие в одном образце трубок различных хиральности и размеров очень затрудняет сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Поэтому сделать вывод о процессах 1 и 2 (табл. 3) затруднительно. С одной стороны, они могут быть связаны не с УНТ, а с остаточными продуктами синтеза, например, углеродом или фуллеренами. С другой стороны, при перпендикулярном взаимном расположении связей, либо при расположении в канале между трубками, либо внутри трубки, либо вблизи дефекта энергия

> связи может существенно различаться, и сделать однозначного вывода не представляется возможным. Тем не менее отметим, что УНТ при хемосорбции демонстрируют весьма высокую энергию связи, что делает их перспективными для хранилищ водорода. Однако успех в этом направлении зависит как от технологии подготовки материала для хранилища, так, по-видимому, и от технологии его заполнения, которая может быть достаточно сложной, в отличие от той, к которой мы привыкли на бензозаправках.

### Адсорбция инертных газов

Инертные газы могут участвовать только в процессах физической адсорбции. В то же время процесс адсорбции на графеновой плоскости и углеродной трубке отличаются друг от друга. На графеновой плоскости образуются островковые мономолекулярные пленки, а на пучках одностенных нанотрубок — также островковые, но многослойные покрытия. Это доказано экспериментально на примере ксенона [46]. Различаются энергии связи. Эта энергия взаимодействия с графеновой плоскостью составляет 0,23 эВ, а с пучком нанотрубок — 0,28 эВ. Авторы работы [46] считают, подтверждая это расчетами, что, попадая в потенциальную яму на стыке двух трубок пучка, ксенон получает дополнительную энергию взаимодействия за счет кривизны поверхностей трубок, между которыми он находится. На примере изотерм криптона экспериментально показан квантовый характер взаимодействия инертных газов с УНТ [46].

### Адсорбция тяжелых металлов

УНТ являются хорошими сорбентами для ионов тяжелых металлов, например  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  [48]. Установлено, что сорбционная способность наиболее высока по отношению к ионам кадмия 0,096 мг/л, у меди и свинца 0,049 и 0,033 мг/л соответственно. К сожалению, эксперименты по адсорбции проводились при одной температуре и энергетические характеристики адсорбанта не определены. Более детальные теоретические и экспериментальные исследования выполнены в работе [49], где установлено, что переходные металлы образуют на поверхности УНТ цепочечные структуры, и определены основные параметры адсорбции (табл. 4).

		Таблица 4
Основные парам	етры адсорбции п	ереходных металлов

Металл	<i>d</i> <sub><i>C</i></sub> , нм	$g^{eta}_{lpha}, \Im { m B}$			
Co Fe V	0,20 0,22 0,22	1,2 0,4 1,5			
Примечание: $d_C$ — расстояние между ближними атомами в цепочке, $g^{\beta}_{\alpha}$ — энергия связи.					

### Заключение

Таким образом, в данном обзоре разработаны термодинамическая и кинетическая модели для описания адсорбционных процессов и развиты методики определения термодинамических и кинетических коэффициентов. Созданные методы позволяют разделять десорбционные процессы с различных мест локализации адсорбанта на составляющие и отдельно определять кинетические коэффициенты десорбции для различно расположенных молекул. Показано, что для физической адсорбции водорода нанотрубками существует отталкивающий барьер, который обусловливает реакционный механизм захвата. Следует заметить, что без разделения процессов на составляющие может возникнуть существенная ошибка в определении энергии связи и вероятности десорбции.

Кроме того, в настоящей работе построены теоретические модели, позволяющие вести расчеты результатов адсорбции с учетом различных внешних факторов, таких как поля упругих напряжений, электрическое и магнитное поля, а также влияние света на адсорбционные процессы. Полученные данные важны для создания сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

Приведены основные параметры адсорбантов, описанные в научной литературе.

### Список литературы

1. Loiseau A., Launous P., Petit P. Understanding Carbon nanotubes. Springer, 552 p.

2. **Ijima S.** Helical microtubules of graphite carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 6348—53.

3. Tchernatinsky A., Nagabhinrava B., Desai S. et al. Adsorption oxygen molecules on individual Carbon single-walled nanotubes // arXiv: cond-mat/0502012. 2005.

4. **Ulbricht H., Moos G., Hertel T.** Physisorption of molecular oxygen on single-walled Carbon nanotubes bundles and graphite // arXiv: cond-mat/0204525. 2005.

5. **Kim B. H., Kim B. R.** A Study on Adsorption Equilibrium for Oxygen and Nitrogen into Carbon Nanotubes // Adsorption. 2005. V. 11, P. 207–212.

6. **Нечаев Ю. С.** О хемосорбции и физической сорбции водорода углеродными наноструктурами // Альтернативная энергетика и экология. 2005. 2 (22). С. 64—73.

7. **Murata K., Kaneko K**. Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1132–1138.

8. Gayathri V., Geetha R. Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes // Adsorption. 2007. V. 13. P. 53–60.

9. Dillon A. C., Jonse K. M., Bekkedhai T. A., Kiang C. H. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // Nature. 1997. V. 386. P. 377–379.

10. Ye Y., Ahn C. C., Witham C., Fultz B., Liu J., Rinzler A. G., Colbert P., Smith K. A., Smalley R. E. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1000. V.74. P. 2307–2309.

11. Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Conga H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S. Hydrogen in single-walled carbon nanotubes at room temperature // Science. 1999. V. 286. P. 1127–1132.

12. Chen P., Wu X., Lin J. and Tan K. L. High uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures // Science. 1999. V. 285. P. 91–99.

13. Cracknell R. F. Simulation of hydrogen adsorption in carbon nanotubes // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 2079–2086.

14. Cheng J., Yuan X., Zhao L., Huang D. Review of hydrogen storage in inorganic fullerene-like nanotubes // Carbon. 2004. V. 42. P. 2019–2037.

15. **Tada K., Furuya S., Watanabe K.** Ab initio study of hydrogen adsorption to single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 155–179.

16. **Елецкий А. В.** Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. 2005. Т. 174. № 11. С. 4691—1131.

17. **Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P.** Thermodynamically evaluation of point defect density and impurity solubility in component semiconductor // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 141. P. K7–K10.

18. **Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P.** Thermodynamics of defect interaction in compound semiconducters // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 146. P. 439–453.

19. Булярский С. В., Фистуль В. И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит, 1997.

20. Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: Изд. Ульяновского университета, 2003.

21. **Трепнел Б.** Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

22. Волькенштейн Ф. Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973.

23. Loutfy R. O., Moravsky A., Franco A., Veksler E. Physical hydrogen storage on nanotubes and nanocarbon materials // Perspectives of Fullerene Nanotechnology. Kluwer Academic Publisher. 2002. 327 p.

24. Томилин Ф. Н., Аврамов П. В., Кузовов А. А., Овчинников С. Г., Пашков Г. Л. Связь химических свойств углеродных нанотрубок с их атомной и электронной структурой // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 1143—146.

25. Кисилев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 387 с.

26. **Volpe M., Cleri F.** Chemisorption of atomic hydrogen in graphite and carbon nanotubes // Surface Science.2003. V. 544. P. 24–34.

27. **Pimenova S. M.** The enthalpy of formation and C–H bond enthalpy of hydrofullerene  $C_{60}H_{36}$  // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2127–2130.

28. Томилин О. Б., Мурюмин У. У. Адсорбция на графеновой поверхности углеродных нанотрубок и их энергетический спектр // ФТТУТ. 2006. Т. 48. № 3. С 563—571.

29. Cheng H., Cooper A. C., Pez G. P., Kostov M. K. et al. Molecular dynamics simulation of hydrogen adsorption in finite and in finite bundles of single-walled carbon nanotubes // Molecular Materials with Specific Interactions. Springer. 2007. P. 469–485.

30. **Yudasaka M.** Hydrogen adsorption on carbon nanotubes // Perspetives of Fulleren Nanotechnology. Kluwer Academic Publisher / ed by E. Osawa. 2002. P. 125–129.

31. **Proykova A.** Molecular dynamic simulation of gas adsorption and absorption in nanotubes // Carbon Nanotubes. Springer. 2006. P. 187–207.

32. **Лейбфрит Г., Бройер Н.** Точечные дефекты в металлах М.: Мир, 1981.

33. Булярский С. В., Радауцан С. И. Модифицированный термостимулированный метод определения параметров дефектов // ФТП. 1981. Т. 15. С, 1443—1448.

34. **Курс** физической химии. Т. 1 / Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1973. 591 с.

35. **Федоров А. С., Сорокин П. Б.** Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного на поверхности однослойных углеродных нанотрубок // ФТТ. 2006. Т. 48. № 29. С. 377—382.

36. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. Tunable adsorption on carbon nanotubes // arXiv: cond-mat / 0107485vl. 23 Jul. 2001.

37. **Ruffieux P., Groning O., Bielman M., Groning P.** Hydrogen chemisorption on  $sp^2$ -bonded carbon: influence of the local curvature and local electronic effects // Appl. Phys. 2004. V. A78. P. 975–980.

38. Sabir A., Lu W., Roland Ch., Bernholc J. Ab initio simulations of  $H_2$  in Li-doped carbon nanotube system // arXiv: cond-mat / 0608432vl. 18 Aug. 2006.

39. Ma Y., Xia Y., Zao M., Ying M. Collission of hydrogen atom with singl-walled carbon nanotube: adsorption, insertion, and healing // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. N 17. P. 8152–8156.

40. Challa S. R., Sholl D. S. Jonson J. K. Absorption and separation of hydrogen isotopes in carbon nanotubes // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 814–824.

41. Булярский С. В., Басаев А. С. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками // ЖЭТФ. Т. 35. № 4. С. 788–799.

42. Hallok R. B., Kahng Y. H. Absorption of Helium and other gases to carbon nanotube and nanotube bundles // Low Temp. Phys. 2004. V. 134. N 1/2. P. 78–91.

43. Ning G. Q., Wei F., Luo G. Y., Wan Q. X. et al. Hydrogen storage in multi-wall carbon nanotubes using samples up to 85 g // Appl. Phys. V. F. F78. P. 959—968.

44. Gordillo M. C., Boronat J., Casulleras J.  $H_2$  in the interstitial channels of nanotube bundles // 030738Ivl. 16 Jul. 2003.

45. Scudder H., Lu G., Kioussis N. Hydrogen-induced unzipping of single-walled carbon nanotubes // arXiv: cond-mat / 0208542v2. 31 Aug. 2002.

46. Ulbricht H., Kriebel J., Moos G., Hertel T. Desorption kinetics and interaction of Xe with single-wall carbon nanotube bundles // arXiv: cond-mat / 0209242v2. 1 Aug. 2004.

47. McRae E. Nanostructured carbon materials // I France-Rassia seminar "New achievements in material science", Nancy, France, 27–29 October 2004.

48. Li Y., Di Z., Luan Z., Ding J. et al. Removal of heavy metals from aqeous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics // J. of Experimental Sciences 2004. V. 16. N 2. P. 208–211.

49. **Durgun E., Ciraci S.** Spin-dependent electronic structure of transition metal atomic chains adsorbed on single-wall carbon nanotubes // arXiv: cond-mat / 0611670vl. 27 Nov. 2006.

# Материаловедческие и технологические основы МНСТ

### УДК 541.124; 541.126

А. С. Басаев, канд. физ.-мат. наук, зам. директора, А. Н. Сауров, д-р техн. наук, директор, НПК "Технологический центр" МИЭТ, Россия, г. Москва, e-mail: as@tsen.ru,

В. А. Лабунов, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Беларусь, г. Минск, e-mail: lavunov@its.bsuir.edu.by, К. В. Добрего, д-р физ.-мат. наук, зав. лаб. Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Беларусь, г. Минск,

**А. А. Резнев**, д-р техн. наук, НИИ ФСБ РФ, г. Москва

# О ГОРЕНИИ МИКРО-И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ

С помощью скоростной видеосъемки изучена динамика горения микро- и наноструктурированных порошков кремния с твердыми окислителями — перхлоратом калия (KClO<sub>4</sub>) серой (S). Показано, что горение таких порошков проходит в несколько стадий, характеризуемых температурой пламени и характерным временем. Показано, что в обоих случаях горение сопровождается образованием специфических сферических микрочастии – раскаленных светящихся микрошариков. Выявлены различия в динамике горения микро- и наноструктурированных порошков. Найдены условия, при которых инициируется взрыв микроструктурированных порошков. В случае горения наноструктурированных порошков наблюдалась характерная грибовидная структура разлетающихся продуктов сгорания. Масс-спектроскопическими измерениями определены продукты горения обоих типов порошков — это оксиды всех компонентов, входящих в состав исходной порошковой смеси.

**Ключевые слова.** Микро- и наноструктурированные порошки кремния, динамика горения, микровзрыв.

### Введение

Ультрадисперсные (микро- и наноструктурированные) порошки различных материалов находят широкое применение как теплотворные добавки в различных видах современного высокоэнергетического топлива [1—7]. Принято к микроструктурированным (МС) относить вещества с размером частиц более 100 нм, а к наноструктурированным (HC) — с размером менее 100 нм [8]. Высокая удельная поверхность ультрадисперсных порошков позволяет повысить полноту и скорость сгорания топлива, и тем самым успешно конкурировать с эффективным жидким топливом. Ультрадисперсные порошки с твердыми окислителями находят применение в качестве топливных компонентов в энергетических установках, газогенераторах, ракетных двигателях, мощных лазерных установках, источниках низкотемпературной плазмы, устройствах пожаротушения, автомобильных подушках безопасности [1—3].

В качестве порошкообразных горючих добавок к твердому топливу обычно используется алюминий [3], который имеет высокую теплоту сгорания. Однако использование порошка алюминия ограничено ввиду относительно большого времени воспламенения и агломерации его частиц в волне горения [1-6]. Поэтому актуальным является вопрос о применении вместо алюминия порошков других материалов. В качестве перспективных порошков, удовлетворяющих экологическим требованиям, дешевых, имеющих практически неограниченную сырьевую базу, являются порошки кремния, которые, кроме того, характеризуются малым временем воспламенения и отсутствием агломерации частиц в зоне горения [9]. Порошки кремния в будущем могут заменить порошки алюминия и ряда других дорогостоящих материалов.

Процесс горения полностью определяется физико-химическими свойствами используемых порошков и твердых окислителей. Кроме того, критическим фактором, влияющим на процесс горения порошков, является размер (дисперсность) и гранулометрический состав (распределение по размеру) их частиц, изменяя который можно влиять на динамику процесса горения в целях ее оптимизации и получения максимального эффекта выделения тепловой энергии.

Проведено большое число исследований процесса горения МС порошков различных материалов при размерах частиц от единиц до десятков микрометров [1—3, 11], но только в работе [9] приведены данные по горению МС порошков кремния. Кроме того, в этой работе показано, что наиболее эффективными твердыми окислителями для кремния являются перхлорат калия (KClO<sub>4</sub>) и сера (S).

Особенностью упомянутых выше работ является то, что проведенные исследования не раскрывают механизма горения МС порошков, что не позволяет оптимизировать процесс горения по скорости, полноте сгорания и т. п. Одним из эффективных путей выявления механизма горения является исследование динамики этого процесса.

Известно, что при размере частиц меньше 100 нм, физико-химические свойства материалов изменяются, и поведение поверхности наночастицы становится определяющим [8]. При таких размерах условия воспламенения и взрыва могут существенно изменяться [1—3, 8, 11]. При этом нет достаточного количества эмпирических данных, на основании которых можно было бы формулировать модели горения НС порошков кремния, проектировать практические двигательные, взрывные или энергетические устройства.

Целью настоящей работы является получение первых эмпирических данных по некоторым особенностям динамики горения микро- и наноструктурированных порошков кремния с тем, чтобы в дальнейшем использовать их как основу для формулировки более точных физических и макрокинетических моделей и предложений по практическому использованию процесса горения MC и HC кремниевых топливных систем.

### Методика эксперимента

МС порошки кремния получали путем помола производственных отходов пластин полупроводникового монокристаллического кремния КЭФ-20 и КДБ-10 в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-80. Исследуемые образцы порошков фракционировали по размеру частиц путем сендиментации в петролейном эфире.

НС порошки кремния получали путем разложения моносилана (SiH<sub>4</sub>) в плазме ВЧ разряда при значении подводимой мощности 450 Вт и давлении в объеме реакционной камеры 20...40 Па. Размеры НС порошков задавались изменением давления моносилана в объеме реакционной камеры в процессе их получения.

Размеры частиц определяли с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (*Hitachi, Japan*). Взвешивание порошков при приготовлении смесей проводили на аналитических весах SETRA EL-200S с точностью  $10^{-6}$  г.

В работе использовали химически чистые порошки перхлората калия и серы, изготовленные промышленным способом.

Смесь МС и НС порошков кремния с частицами твердых окислителей — перхлората калия и серы, в соотношении 1:0,1:0,1 по массе получали в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с<sup>2</sup> при использовании стальных барабанов и стальных шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров и массы обрабатываемого образца составляло 100 : 1.

Исследование процесса горения как MC, так и HC порошков кремния осуществляли при свободном насыпании порошков на платформу электрического нагревателя при температуре  $1073 \pm 5$  К, которая контролировалась с помощью платиноплатинородиевой термопары с точностью  $\pm 1^\circ$ . Температуру пламени при горении измеряли с помощью оптического пирометра "*Chino Work LTD*" (*Japan*), а также определяли по эталонным термометрическим цветовым термограммам пламени [12, 13]. Состав остаточных продуктов горения определяли с помощью масс-спектрометра ИПДО-2.

Динамику процесса горения фиксировали с помощью видеокамеры "Motion BLITZ Cube 3-3", которая позволяет проводить съемку с частотой до 120 тыс. кадров/с, накапливать видеоинформацию в течение 3 с и затем анализировать ее в замедленном режиме или по отдельным кадрам.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведено изображение морфологии MC (*a*) и HC (б) порошков кремния. Очевидно различие в морфологии и геометрических размерах частиц порошков, полученных различными методами. MC порошок преимущественно имеет



вание порошков при приготовле- Рис. 1. Морфология частиц и их упаковка в МС (а) и НС (б) порошках кремния

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 -





24 -

пирамидальную форму частиц, размер которых находится в пределах 2...5 мкм и которые упакованы между собой с невысокой плотностью, между ними очевидно свободное пространство (рис. 1, *a*). НС порошки кремния характеризуются шарообразной формой, которая способствует более плотной упаковке частиц, их размер не превышает 50 нм (рис 1,  $\delta$ ).

Эксперименты состояли в сжигании навесок порошка в 1000 мг с высокоскоростной видеорегистрацией горения и определении температуры пламени на различных этапах процесса горения с помощью пирометрических измерений, а также путем сравнения с эталонными цветовыми термограммами пламени.

На рис 2, *а*—*м* представлена динамика горения МС порошков кремния. Как показывает видеосъемка, полное сжигание навески в 1000 мг происходит в течение 65 мс. Можно выделить четыре стадии горения. На первой стадии во временном интервале 5-25 мс (рис. 2, *а*-*г*) происходит развитие процесса горения, начиная с образования специфических сферических микрочастиц - раскаленных светящихся микрошариков, имеющих диаметр 30...100 мкм (рис. 2, *e*) (можно сравнить со шкалой линейки). Их количество увеличивается в процессе горения, затем они зрительно сливаются, образуя факел горения, который в течение 25 мс увеличивается в размерах (рис. 2,  $\delta - e$ ). За это время происходит полный прогрев частиц всей массы насыпного МС порошка. Его температура, согласно пирометрическим измерениям, повышается до температуры плавления кремния — 1683 K.

С этого момента начинается вторая стадия горения. На этой стадии, продолжающейся с 25 до 36 мс (рис. 2, e-e) формируется большой факел, достигающий в высоту порядка 30 см согласно шкале измерительной линейки (рис. 2, e). Температура в зоне горения достигает 3273 К.

На третьей стадия горения, начиная с 40 мс, и до 50 мс (рис. 2,  $\mathcal{K}-u$ ) происходит уменьшение факела и снижение интенсивности горения. На заключительной стадии после 65 мс (рис. 2,  $\mathcal{K}-\mathcal{M}$ ) происходит полное исчезновение факела горения в связи с выгоранием порошка. Процесс горения заканчивается появлением отдельных светящихся микрошариков (рис. 2,  $\mathcal{M}$ ) как и в начале процесса (рис. 2, a). Через определенный промежуток времени шарики затухают. С их затуханием заканчивается процесс горения. На нагревательной платформе остаются продукты горения (рис. 2,  $\mathcal{M}$ ).

Интересным явлением при горении МС порошка кремния является то, что в факеле наблю-

дается множество светящихся микрошариков диаметром 30...100 мкм. Форма частиц предполагает их образование через расплав кремниевого порошка. Поскольку температура плавления кремния 1683 К в среднем по зоне горения достигается только в конце первой стадии (рис. 2, *г*), то можно предположить, что плавление кремния и образование микрошариков происходит локально в точках контакта с окислителем и зонах стехиометрического состава топлива и окислителя. В конце первой стадии по достижении температуры плавления кремния создаются условия для массового образования микрошариков кремния. Их число увеличивается в процессе горения, они сливаются в общий факел, на периферии которого существуют индивидуально в течение всего процесса горения. Принципиальным наблюдением является факт реактивного взаимодействия индивидуальных микрошариков с окружающим газом, что выражается в видимом ускорении и замедлении отдельных микрошариков относительно усредненного потока. Механизм такого взаимодействия возможно связан с окислением кремния в результате гетерогенных химических реакций. Отметим, что микрошарики имеют диаметр 30...100 мкм, что в десятки раз превышает размер исходных микрочастиц порошка. Это явление определяется энергетикой процесса горения.

На рис. 3 представлено фото раскаленного светящегося микрошарика в увеличенном масштабе. Отчетливо наблюдается его внутренняя структура: ядро, обрамленное тонкой плотной оболочкой, и диффузная оболочка. Форма микрошарика го-



Рис. 3. Фото светящегося шарика как фрагмент горения микроструктурированных порошков кремния с образованием плазмы

ворит о капельно-расплавной природе его происхождения. Механизм образования светящихся микрошариков подлежит исследованию. Правдоподобной физической гипотезой является образование раскаленных капелек расплава кремния в результате микровзрывов в объеме приготовленной смеси и разбрызгивание этих капелек. В ходе горения экспериментальных навесок слышен характерный звуковой шум — треск, связанный с микровзрывами, причиной возникновения которых является локальная неоднородность распределения окислителя. Физически центром инициации микровзрыва может быть область контакта между частицей перхлората калия (серы) и микрочастицами кремния. Однако ввиду многофазности и многокомпонентности системы (расплавы и твердые частицы перхлората калия и серы, кислород и кремний) макрокинетика может быть очень сложной.

Соотношение длительности процесса горения микроструктурированного порошка кремния на стадии 2 (т<sub>2</sub>) к стадии 1 (т<sub>1</sub>), как правило, составляло  $\tau_2/\tau_1 \ge 0,44$ , на стадии 3 ( $\tau_3$ ) к стадии 2 ( $\tau_2$ )  $\tau_3/\tau_2 \ge 0.9$ , а на стадии 4 ( $\tau_4$ ) к стадии 3 ( $\tau_{31}$  —  $\tau_4/\tau_3 \ge 0.8$  Такое различие в значениях временного соотношения между стадиями горения свидетельствует о том, что процесс горения МС порошков кремния на стадии 1 определяется легкоплавкими компонентами порошковой смеси. В зависимости от гранулометрического состава МС порошков и состава твердого окислителя возможно взрывное горение смеси. Такой режим обнаружен нами при исследовании горения МС порошков кремния при размерах частиц 0,5...3 мкм в смеси с твердыми окислителями — перхлоратом калия с серой (КСlO<sub>4</sub> + S) и перманганатом калия с серой (КМпO<sub>4</sub> + S) [9]. При свободном насыпании таких порошков на платформу электрического нагревателя появляется вспышка, сопровождающаяся звуковым эффектом, растрескиванием поверхностного слоя массива порошка, его дроблением, выгоранием и вылетом в атмосферу мелких частиц (рис. 4). Для смесей, содержащих МС порошки с определенным гранулометрическим составом, такая вспышка обусловлена более однородной смесью топлива с окислителем и конвективным и радиационным переносом теплоты в смеси порошков [14], что стимулирует взрывные процессы в ограниченном объеме порошка. Для МС порошковых смесей на основе кремния размер частиц порядка 1 мкм является оптимальным для инициирования взрывного процесса. Это не противоречит известным данным по горению порошков других ультрадисперсных веществ [6, 7, 15].

На рис. 5 представлена динамика горения НС порошков кремния в смеси с твердыми окислителями— КСЮ<sub>4</sub> и S. Как видно из рис. 5, полное сжигание навески в 1000 мг происходит за 56 мс по сравнению со временем сжигания МС порошков, равным 65 мс. Процесс горения можно разбить на пять стадий.

Стадия 1 горения начинается вблизи поверхности нагревающей платформы и представляет собой процесс распространения фронта горения с низкой интенсивностью свечения — поверхностное горение (рис. 5, *a*). Эта стадия продолжается до 11 мс (рис. 5, *b*). На этой стадии процесс горения НС порошка аналогичен процессу горения МС порошка. Факел пламени горения представляет собой массу раскаленных светящихся микрошариков, которые на периферии факела существуют индивидуально. Их диаметр, как и в случае горения МС порошка, составляет 30...100 мкм. На этой стадии го-

> рения согласно пирометрическим измерениям достигается температура плавления кремния (1683 K).

> На стадии 2, начиная с 19-й мс горения, наблюдается резкий скачок температуры до ~3400 К и появляется яркое ослепительно белое грибовидное облако пламени. Его размер согласно шкале линейки значительно превышает 40 см, как в случае горения МС кремния (см. рис. 2, e-e). Оно, поднимаясь вверх от плоскости горения, расширяется в размерах, превышаюцих поверхность нагрева в несколько раз (рис. 5, e). Характерная газодинамика говорит о высокой интенсивности и скорости горения



Рис. 4. Фрагменты взрывного горения микроструктурированных порошков кремния с твердыми окислителями:

 $a - \text{KClO}_4 + \text{S}; \delta - \text{KMnO}_4 + \text{S}$  с вылетом мелких частиц





(порядка скорости звука), приводящей к возникновению восходящей струи и тороидального термика. Поскольку структура термика — устойчивая газодинамическая структура, она сохраняется на последующих стадиях.

Следует заметить, что грибовидная структура не характерна для мелкомасштабных пламени и взрыва и ее существование может объясняться специфической нестационарностью процесса горения. При крупномасштабных взрывах грибовидная структура возникает в результате всплытия огненного шара, а в рассматриваемом случае видно первоначальное образование восходящей струи.

Вследствие наличия градиента температуры при касании свободно насыпными HC порошками нагретой плоскости платформы, особенно на стадиях 1 и 2 горения, HC частицы кремния движутся на поверхности под действием реактивных сил, возникающих при поверхностном окислении кислородом воздуха и, возможно, сил термофоретической природы. Кроме того, они увлекаются набегающим газовым потоком и формируют дымовой шлейф (рис. 5, *в*, 3).

Максимальные размеры факела пламени горения и его температура наблюдаются на стадии 3 процесса горения, которая начинается по истечении 23 мс от начала процесса горения и продолжается до 26 мс, т. е. в течение 3 мс (рис. 5, e-e). На этой стадии пирометрические измерения зафиксировали максимальную температуру пламени горения ~3600 К. Скорость роста температуры на третьей стадии составляла ~30 К/мс.

Четвертая стадия горения начинается на 30-й мс горения. На этой стадии также наблюдается грибовидная форма факела (рис. 5,  $\mathcal{M}$ ) с последующим отрывом шапки от ствола (рис. 5, *з*, *и*). По истечении 40 мс наступает стадия 5 горения медленное угасание пламени с полным затуханием (рис. 5,  $\kappa$ —M).

Как и в случае с МС кремнием процесс горения НС кремния сопровождается образованием ярко светящихся раскаленных шариков. На стадии 1 (рис. 5, *a*, *б*) и стадии 5 (рис. 5,  $\kappa$ —*м*) процесс горения НС порошка аналогичен процессу горения МС порошка. Факел пламени горения представляет собой множество раскаленных шариков. По периферии факела светящиеся шарики существуют индивидуально. Их диаметр, как и в случае горения МС порошка может изменяться от 100 нм до 1 мкм и выше. На стадиях 2—4 светящиеся шарики наблюдаются вокруг ствола и под шапкой гриба (рис. 5, *в*, *ж*—и). Во время существования грибовидного пламени (рис. 5, *в*, *ж*) диаметр шариков больше, чем на стадиях 1 и 5 и они имеют меньшую интенсивность свечения, но с течением времени их диаметр уменьшается, а интенсивность свечения увеличивается до исходных значений.

Обращает на себя внимание специфический раскаленный светящийся микрошарик большого размера (100 мкм), который "вылетел" из шапки "гриба" и двигался, уменьшаясь в размерах на протяжении всей стадии (рис. 5, *ж*—и).

В увеличенном размере этот микрошарик представлен на рис. 6. Он имеет ослепительно яркое свечение в центре, окруженное ореолом с падающей интенсивностью.

Важным является вопрос о состоянии, в котором существуют раскаленные светящиеся микрошарики. Исходя из общих соображений при температурах, существенно превышающих 2000 °С, существование в жидкокапельном состоянии невозможно, хотя термодиффузионный механизм устойчивости микрогазовых образований практически не изучен [16]. Вместе с тем при температурах, превышающих 4000—5000 °С, существенную роль может играть термическая ионизация вещества и переход в плазменное состояние. При этом механизм устойчивости приобретает еще более сложный характер. За раскаленным светящимся микрошариком наблюдается спиральный след, свидетельствующий о том, что шарик вращается.

Соотношение длительности процесса горения наноструктурированного порошка кремния на стадии 2 ( $\tau_2$ ) к стадии 1 ( $\tau_1$ ), как правило, составляло  $\tau_2/\tau_1 \ge 1,7$ , на стадии 3 ( $\tau_3$ ) к стадии 2 ( $\tau_2$ )  $\tau_3/\tau_2 \ge 1,2$ , на стадии 4 ( $\tau_4$ ) к стадии 3 ( $\tau_3$ ) –  $\tau_4/\tau_3 \ge 1,15$ , а на стадии 5 ( $\tau_5$ ) к стадии 4 ( $\tau_4$ ) –  $\tau_5/\tau_4 \ge 1,14$ . Близость значений временных соотношений между стадиями свидетельствует об их цикличности.



Рис. 6. Фрагмент горения наноструктурированных порошков кремния с твердыми окислителями перхлоратом калия и серой на стадии образования локальных участков плазмы

Результаты исследований динамики горения НС порошков кремния с твердыми окислителями перхлоратом калия и серой, приведенные на рис. 5, по размеру факела пламени, по длительности каждой стадии горения и соотношений между стадиями демонстрируют значительное увеличение интенсивности их горения по сравнению с МС порошками (см. рис. 2).

Ключевой фактор, определяющий высокую эффективность горения исследуемой смеси НС порошков, — это наноразмеры частиц, обеспечивающие большую удельную поверхность. Кроме того, тепловой поток к поверхности такого порошка в целом увеличивается, благодаря комбинированному эффекту — более полному прогреву наноструктурированных частиц и потому более раннему их воспламенению на нагретой поверхности.

Процесс окисления порошков кремния в воздушной атмосфере с использованием в качестве окислителей перхлората калия и серы можно представить брутто-реакцией:

$$\begin{split} 6\text{Si} &+ 2\text{KClO}_4 + \text{S} + 2\text{O}_2 + 3\text{N}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiO}\uparrow + \\ &+ \text{SiON}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow + \text{Cl}_2\text{O}_5\uparrow. \end{split}$$

Как видно из этого выражения, в результате горения образуются оксиды кремния и всех компонентов порошковой смеси. Их образование происходит по следующему механизму. Известно [17], что каждой отдельной частице порошка кремния при горении присуще двухстадийное окисление, когда на первой стадии происходит окисление поверхности частицы с образованием химической связи между атомами частицы и окислителя, вплоть до формирования по поверхности частицы пленки оксида кремния толщиной до 0,1 мкм. Дальнейшее окисление с образованием более плотных оксидов происходит по микродефектам. В окисленных частицах они играют роль стоковых каналов, по которым окислитель проникает к границе кремний/оксид кремния и продолжает процесс дальнейшего окисления до полного прекращения протекания экзотермической химической реакции высокотемпературного окисления в условиях ее прогрессивного ускорения.

Проведенные масс-спектрометрические исследования показали, что сжигание МС и НС порошков кремния в смеси с перхлоратом калия и серой в воздухе сопровождается образованием кристаллической фазы диоксида кремния, оксинитрида кремния и оксидов калия и серы (рис. 7). Это в принципе согласуется с приведенным уравнением процесса окисления порошков кремния.

Как показали масс-спектрометрические исследования с автоматическим программным обеспечением информации по количественному составу про-



Рис. 7. Спектр масс остаточных продуктов горения наноструктурированных порошков кремния и твердых окислителей перхлората калия и серы, выбранных в соотношении 1:0,1:0,1 по массе

дуктов горения, при сжигании навески в 1000 мг свободно насыпных МС и НС порошков степень превращения кремния в диоксид кремния составляла порядка 80 %. Остальная часть кремния входила в состав оксинитрида или сублимировала в виде летучего оксида кремния (SiO). Таким образом, сжигание свободно насыпных микро- и наноструктурированных порошков кремния приводит к практически полному превращению кремния в его оксиды.

### Выводы

В результате проведенных исследований динамики горения МС и НС порошков кремния установлено различие в динамике их горения. Это подтверждает существенное влияние размера частиц порошков кремния на процесс горения.

Горение МС и НС порошков кремния с твердыми окислителями — KClO<sub>4</sub> и S проходит через ряд стадий. Прослеживаются как низкотемпературные (~1683 K), так и высокотемпературные (~3600 K) стадии горения.

Существование каждой отдельной стадии горения определяется своим характерным временем. Переход в высокотемпературную область происходит после расплавления кремния и саморазогрева его частиц в результате протекания экзотермических химических реакций окисления, что сопровождается ярким свечением в зоне горения. Процесс горения МС и НС кремния сопровождается образованием раскаленных ярко светящихся микрошариков. Состояние и природа устойчивости этих микроскопических структур является значимым вопросом, требующим более точного определения их температурного профиля и состава.

Интересным представляется вопрос о механизме возникновения грибовидной структуры пламени при горении НС порошков, нехарактерной для мелкомасштабных взрывов.

Именно эти вопросы должны стать центральными в дальнейших работах по данному направлению.

### Список литературы

1. Брейтер А. Я. Мальцев В. М., Попов Е. И. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 1. С. 97—104.

2. Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58—62.

3. Де Лука Л. Т., Галфеттил Л., Северинф Меза Л., Марра Ж. и др. Горение смесей твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 6. С. 80–93.

4. Ильин А. П., Громов А. А., Верещагин В. В. и др. О горении сверхтонкого алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 6. С. 56—60.

5. Рашковский С. А. Влияние нагрузок на агломерацию частиц алюминия при горении смесевых твердых топлив // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 6. С. 40—50.

6. Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В. и др. Макрокинетика горения монодисперсных агломератов в факеле модельного твердого топлива // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 30. № 5. С. 74-85.

7. Karasev V. V., Onischuk A. A., Glotov O. G. et. al. Formation of charged aggregates of  $Al_2O_3$  nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // Combust. Flame. 2004. V. 138. P. 40–54.

8. **Суздалев И. П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком Книга, 2006. 592 с.

9. Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Долбик А. В., Басаев А. С., Сауров А. Н., Резнев А. А. Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных материалов // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 11. С. 12—16.

10. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 625 с.

11. **Pritchard D. K.** Literature review-explosion hazards assciated with nanopowders // HSL. 2004. N 112. 22 p.

12. Костановский А. В., Костановская М. Е. К вопросу об определении температуры плавления высокотемпературных материалов методом термограмм при нагреве лазерным излучением // ТВТ. 1998. Т. 36. № 6. С. 921—926.

13. **Чеховской В. Я., Фомичев Е. Н.** Стандартные образцы температур плавления корунда и молибдена. Стандартные образцы и справочные данные о теплофизических свойствах вещества. М.: ИВТАН. 1982. С. 4—35.

14. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Строгова Н. С., Лабунов В. А. Исследование влияния различного рода добавок в микро- и наноразмерные порошки кремния на процессы горения // Труды XIII Международной научнотехнической конференции "Современные средства связи", 7—9 октября 2008. Минск. С. 85.

15. **Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Сино-гина Е. С.** Влияние дисперсности порошков металлов на характеристики кондуктивного и лучистого зажигания смесевых композиций // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 6. С. 58—67.

16. Зельдович Я. Б., Баренблат А. Г., Махвиладзе А. Г. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

17. Ковалевский А. А., Шевченок А. А., Строгова А. С. Особенности окисления микро- и наноструктурных порошков кремния // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 5. С. 519—523.



УДК 621.385.002; 621.387.002

**В. А. Лабунов**, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., e-mail: labunov@its.bsuir.by,

**Б. Г. Шулицкий**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: shulitski@bsuir.by,

**Е. Л. Прудникова**, магистр техн. наук, мл. науч. сотр., e-mail: silence83@mail.ru,

А. Н. Новицкий, аспирант, e-mail:

mail\_of\_shurik@mail.ru,

Белорусский государственный университет

информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

А. С. Басаев, канд. физ.-мат. наук,

e-mail: as@tcen.ru, НПК "Технологический центр" МИЭТ, г. Москва,

Г. Мюллер, д-р техн. наук,

Горный университет, г. Вупперталь, Германия, **H. С. Прияткин**, канд. техн. наук, менеджер по маркетингу, e-mail: pryatkin@videotest.ru, ООО "ВидеоТест", г. Санкт-Петербург, Россия

# ПОЛЕВЫЕ ЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ В ФОРМЕ МЕАНДРА МАССИВОВ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Разработана и исследована конструкция полевых эмиссионных катодов (ПЭК), состоящая из Si/SiO<sub>2</sub>/Ti подложки и активного элемента из структурированных в форме меандра массивов углеродных нанотрубок (УНТ). Структурированность массивов УНТ, синтезированных инжекционным CVD методом, обеспечивалась за счет их селективного роста на SiO<sub>2</sub>/Ti поверхностях. В общем разработанные ПЭК характеризуются низкой пороговой напряженностью поля эмиссии, значительным интегральным током эмиссии, но имеют недостаточную для практического применения однородность эмиссии. Полученные результаты используются для дальнейшей оптимизации конструкции ПЭК.

**Ключевые слова:** полевая эмиссия, углеродные нанотрубки, селективность роста, автоэмиссионный катод, *CVD* метод.

### Введение

Непрерывные исследования свойств углеродных нанотрубок (УНТ) с момента их открытия Sumio Iijima в 1991 г. [1] открывают их все более уникальные свойства и новые области применения. Одним из перспективных, интенсивно исследуемых направлений применения УНТ являются полевые эмиссионные катоды (ПЭК). Они могут быть использованы для создания целого ряда приборов, таких как плоские дисплеи с высокой яркостью свечения [2]; компактные источники рентгеновского излучения [3-7]; мощные СВЧ усилители (клистроны) [8-10]; высокоэффективные люминесцентные лампы [11, 12]; компактные высокочастотные яркие источники электронов для таких применений как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия, многолучевая электронная литография, источники синхротронного излучения [13], вакуумные датчики [14] и пр. Перспективность использования УНТ для создания эффективных ПЭК обусловлена уникальным сочетанием их электрических, химических, оптических, механических тепловых И свойств. Их важными свойствами для применения в качестве ПЭК являются высокая электрическая проводимость и необычно высокая эмиссионная способность благодаря их квазиодномерной структуре с естественно высоким аспектным отношением [15].

К ПЭК независимо от области их применения предъявляется ряд специфических требований, таких как низкое пороговое и рабочее напряжения, максимально возможная однородность, высокая плотность и стабильность эмиссии. ПЭК должны иметь высокие механические свойства. Эмитирующие элементы ПЭК должны иметь хороший электрический и механический контакты к катодному электроду, препятствующий их разрушению и появлению межэлектродного короткого замыкания. Катодный электрод, в свою очередь, должен быть максимально плоским, механически стабильным и иметь хорошую электрическую и тепловую проводимость. Процесс производства ПЭК должен быть совместим со стандартной микроэлектронной технологией.

УНТ во многом удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ПЭК с точки зрения их эмиссионных свойств [16]. Соответствие остальным требованиям будет зависеть от конструктивных особенностей ПЭК на основе УНТ. Разработке конструкции таких ПЭК и посвящена часть настоящей работы. Основным параметром, характеризующим эффективность ПЭК, является плотность тока эмиссии J [A/см<sup>2</sup>], которая описывается модифицированным выражением Фаулера—Нордгейма (ФН) [17—19]:

$$J = \frac{AS\beta^2 E^2}{\varphi} \exp\left[\frac{-B\varphi^{3/2}}{\beta E}\right],\tag{1}$$

где *E* — внешнее электрическое поле [B/см];  $\varphi$  — работа выхода [эВ];  $\beta$  — фактор усиления поля; *S* — параметр, который может быть интерпретирован как площадь эмиссии; *A* = 154 и *B* = 6830 — постоянные величины. Для многостенных УНТ  $\varphi$  = 5 эВ [20, 21].

Экспериментально  $\beta$  и *S* могут быть определены из наклона графика ФН, который представляет собой график функции  $\ln(J/E^2) = f(1/E)$  и для случая полевой эмиссии имеет вид прямой линии. Искомые параметры могут быть определены как

$$\beta = \frac{B\varphi}{K}, S = \frac{\varphi}{A\beta^2 \exp(C)}, \qquad (2)$$

где  $K = d(\ln(J/E^2))/d(1/E)$  — наклон графика, а *C* является точкой пересечения кривой ФН с осью ординат.

Наиболее значимой переменной в уравнении ФН является величина фактора усиления поля β, определяющая степень преобразования внешнего макроскопического поля в локальное наноскопическое поле на конце нанотрубки, приводящее к эмиссии электронов.

Пороговое напряжение (напряжение начала эмиссии) и фактор усиления поля связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

В работе [19] выдвинута идея гибридной схемы усиления поля, согласно которой эффект усиления поля имеет две составляющие: фактор усиления поля  $\beta$  (внутренний фактор) и внешний фактор  $\gamma$ , определяемый электростатическим экранированием, связанным с близким расположением отдельных УНТ относительно друг друга.

Внутренний фактор  $\beta$  определяется по одной отдельно расположенной свободно стоящей УНТ без соседей. Он определяется геометрией УНТ и может быть рассчитан [22—25] как  $\beta = l/r$ , где l — длина УНТ; r — радиус кривизны кончика УНТ. Внешний фактор  $\gamma$  может быть определен расчетным путем с использованием численных методов.

На практике решающее влияние на плотность тока эмиссии в массиве оказывает внешний фактор  $\gamma$  [24—26]. Показано, что ПЭК должны обеспечивать оптимальную эффективность эмиссии в случае, если длина УНТ *I* по крайней мере в 10 раз превышает диаметр (*d*), а расстояние *H* между

двумя соседними УНТ равно [27] по крайней мере 2*l*, т. е.  $H = 2l = 2 \cdot 10d = 20d$ . Это означает, что массив должен быть достаточно разреженным. Вместе с тем значительное уменьшение плотности массива может привести к спаду плотности тока в связи с уменьшением числа эмитирующих УНТ на единицу площади. Поэтому для получения высокой эффективности ПЭК важно подобрать оптимальное соотношение длины, диаметра и плотности УНТ в массиве.

### Методы создания ПЭК на основе УНТ

ПЭК на основе УНТ могут быть созданы различными методами. Наиболее простым методом является трафаретная печать паст эпоксидных композитов, содержащих УНТ, с последующим отжигом [28—32]. Этот метод может быть применен при создании ПЭК для эмиссионных дисплеев большой площади. Недостаток данной технологии заключается в том, что УНТ выступают из пасты беспорядочным образом, что приводит к неоднородности и неравномерности эмиссии. Улучшения однородности эмиссии добиваются проведением токовой обработки пасты при повышенных напряженностях поля, приводящей к выгоранию более сильных эмиттеров, хотя это приводит к увеличению рабочих напряжений ПЭК.

Другой метод заключается в формировании вертикально ориентированных массивов УНТ СVD-методом на кремниевых подложках. Однако напрямую использовать такие массивы в качестве высокоэффективных ПЭК не представляется возможным. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что высокой плотности тока можно добиться, если в массивах при диаметре УНТ d = 20...80 нм значения расстояния между ними H = 2...3 мкм. Однако такие соотношения в случае массивов УНТ, синтезированных СVD-методом, недостижимы. Обычно в них  $H \approx d$  [16]. Поэтому используют "структурированные" УНТ-эмиттеры, которые создают, синтезируя массивы УНТ на предварительно сформированном на подложке рисунке из материала, служащего катализатором роста УНТ. Структурированные УНТ-эмиттеры создают в виде столбиков круглой, квадратной или овальной формы [15]. Их можно рассматривать как пиксели ПЭК. Обычно размер пикселей у структурированных УНТ-эмиттеров превышает расстояние катод-анод у дисплеев на основе УНТ-эмиттеров [15]. Поэтому электрическое поле, приложенное к УНТ, на краях пикселей больше, чем в центре, даже без учета эффекта экранирования. Это обеспечивает сильную эмиссию с краёв пикселя. Кроме того, края в структуре

ПЭК являются областями, в которых уменьшен эффект экранирования. В результате в структурированных УНТ-эмиттерах наличие большого количества краев, распределенных в структуре, увеличивает плотность тока эмиссии и уменьшает флуктуации тока и пороговое напряжение.

Третий метод создания ПЭК на основе УНТ является разновидностью второго, поскольку вертикально ориентированные массивы УНТ формируются на подложках из пористого анодного оксида алюминия (AOA), служащего в качестве наноматрицы, в порах которой формируются УНТ. Диаметр пор и расстояние между ними могут регулироваться режимами анодирования или путем расширения пор [33].

Однако ПЭК на основе УНТ, сформированных на АОА, имеют низкие эмиссионные характеристики, поскольку расстояние между порами, достижимое при формировании АОА, мало (около 100 нм), что приводит к эффекту экранирования между УНТ, сформированными в порах.

Настоящая работа посвящена разработке конструкции и исследованию эмиссионных свойств ПЭК со структурированными эмиттерами в виде меандров на основе массивов вертикально ориентированных УНТ, получаемых инжекционным СVD-методом, реализуемым высокотемпературным пиролизом углеводорода (ксилола) в смеси с летучим источником катализатора (ферроцена) на подложках из Si/SiO<sub>2</sub>.

### Конструкция ПЭК

Для проведения исследований была разработана специальная конструкция ПЭК, которая должна в максимальной мере удовлетворять изложенным выше требованиям. Большое внимание при разработке конструкции уделялось ее технологичности и совместимости с современной технологией микроэлектроники. В общем случае ПЭК состоит из подложки и активного элемента на основе массивов УНТ. Подложка ПЭК представляет собой структуру Si/SiO<sub>2</sub> с титановыми встречно-штыревыми электродами, сформированными на ее поверхности (рис. 1, см. третью сторону обложки). Область размещения каждой пары электродов на структуре Si/SiO<sub>2</sub> составляет 440  $\times$  350 мкм (рис. 1, *a*). Зазор между парой электродов имеет форму меандра. На одном кристалле размером 5 × 5 мм расположено 49 пар электродов (рис. 1, б).

Активный элемент ПЭК формировали на основе массивов УНТ. Синтез УНТ осуществляли СVD-методом при атмосферном давлении путем высокотемпературного пиролиза жидкого углеводорода ксилола [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] в смеси с летучим источ-

ником катализатора ферроценом  $[Fe(C_5H_5)_2]$ . В качестве газа-носителя использовали аргон (Ar). Реакционная смесь (ксилол-ферроцен) вводилась в зону синтеза путем дозированной инжекции (инжекционный CVD-метод). Синтез осуществлялся в кварцевом реакторе трубчатого типа специально разработанного оборудования [16] в режиме, при котором УНТ селективно формируются на поверхности из SiO<sub>2</sub> при полном подавлении их роста на поверхности титановых электродов [34]. В результате формируются массивы УНТ в виде меандров в зазоре между титановыми электродами и в виде сплошного массива вокруг электродов.

Таким образом, формируется рисунок структурированной поверхности ПЭК с пикселями оригинальной конфигурации (рис. 2, *a*, *б*, см.

третью сторону обложки). Они представляют собой массивы УНТ в виде меандров (1 на рис. 2, a), расположенных в колодцах, получаемых в сплошных массивах УНТ (2 на рис. 2, a) за счет наличия титановых электродов (3 на рис. 2, a), на которых не формируются УНТ. При такой конфигурации пикселей имеет место очень большая длина краев по периметрам меандра и колодца, что, можно ожидать, приведет к усиленной эмиссии экранирования.

Важным фактором для обеспечения эффективной эмиссии является хороший электрический контакт УНТ с подложкой, что должно обеспечивать высокую электропроводность цепи. С этой точки зрения желательно было бы формировать УНТ на поверхности проводящей кремниевой подложки. Однако известно, что УНТ с Si образуют выпрямляющий контакт [35] и что преимущественно УНТ растут на поверхности из SiO<sub>2</sub>, поскольку в случае кремниевой поверхности при формировании УНТ с использованием катализатора образуются силициды, которые подавляют рост УНТ. В связи с этим в данной конструкции ПЭК синтезировали УНТ на диэлектрической SiO<sub>2</sub> поверхности.

Проблема подачи напряжения на ПЭК решается тем, что массивы УНТ электрически соединены между собой проводящими титановыми (Ті) электродами. Кроме того, как показано [34], сами массивы вертикально ориентированных УНТ имеют высокую проводимость в направлении, перпендикулярном направлению их роста. Их удель-



Рис. 3. Вид пикселя ПЭК на основе массивов УНТ (РЭМ): a — вид всего элемента в аксонометрии, содержащего меандр (1), сплошной массив УНТ (2) и титановые электроды (3);  $\delta$  — вид на стенки меандра; e — вид на поверхность меандра; e — поверхность сплошного массива;  $\partial$  — морфология УНТ в стенках меандра

ное сопротивление равно ~0,5 Ом · см, как в случае высоколегированного полупроводника. Таким образом, напряжение можно подавать непосредственно к слою Ti—УНТ, расположенному на поверхности SiO<sub>2</sub>.

На рис. 3,  $a - \partial$  представлено изображение пикселя активного элемента ПЭК при различном увеличении в различных ракурсах (РЭМ, "JEM 100-СХ", JEOL). На рис. 3, а приведен вид пикселя, который состоит из меандра 1 с хорошо очерченными формами, сплошного массива УНТ 2 и электродов из Ті 3. Видно, что высота меандра УНТ меньше, чем у сплошного массива. Это означает, что в процессе синтеза УНТ Ті подавляет их рост не только на своей поверхности, но также каким-то образом влияет на их рост в пространстве между электродами. Эта разница в высоте может частично или полностью исключить области меандра в ПЭК как эмитирующие элементы. Поверхность сплошного массива достаточно "разреженная" (рис. 3, г) с неравномерной высотой отдельных УНТ. В принципе, такая поверхность может хорошо эмитировать. Поверхность меандра представляет собой слой "расходящихся" УНТ, расстояние между которыми намного больше, чем в основном объеме (рис. 3, б, в). Это означает, что поверхность меандра с точки зрения экранирующего эффекта может иметь эмиссионные свойства выше, чем поверхность сплошного массива. Сплошной массив УНТ, окружающий электроды из Ті, и меандры имеют одинаковую морфологию (рис. 3, д).

### Структура и состав УНТ в массивах активного элемента ПЭК

Структуру и состав УНТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, "JEM 100-CX", JEOL) и рентгеноструктурного анализа (PCA, дифрактометр рентгеновский Дрон-3) соответственно. Результаты исследования приведены на рис. 4.

ПЭМ-анализ показал (рис. 4. а, б), что УНТ являются многостенными, имеют диаметр в пределах 20...70 нм, большинство из них заполнены наночастицами, расположенными в канале 1 и стенках 2 УНТ (рис. 4, а) и на концах УНТ (рис. 4,  $\delta$ ). РСА показал (рис. 4,  $\theta$ ), что наночастицы наполнителя представляют собой композит, состоящий из цементита Fe<sub>3</sub>C некоторого количества Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> и Fe, причем было определено, что более чем 90 % нанокомпозита составляет Fe<sub>3</sub>C [36]. Отметим, что наличие в УНТ нанокомпозита, имеющего металлические свойства, особенно его наличие на концах УНТ, может оказывать влияние на эмитирующие свойства УНТ. Таким образом, все факторы, проанализированные с использованием рис. 3-4, могут влиять на эмиссионные свойства ПЭК. Влияние каждого из факторов может быть как позитивным, так и негативным.



Рис. 4. Структура и состав полученных УНТ:

a — структура УНТ с наночастицами, расположенными в канале (1) и стенках (2) УНТ;  $\delta$  — на концах УНТ; s — рентгенограмма, показывающая, что состав наночастиц наполнителя — цементит Fe<sub>3</sub>C и некоторое количество Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> и Fe

### Эмиссионные свойства ПЭК на основе массивов УНТ

Для исследования эмиссионных свойств ПЭК были изготовлены два типа образцов с различной высотой массивов УНТ, полученной за счет различного времени синтеза УНТ: 1 мин (образец № 1) и 2 мин (образец № 2). Для количественной оценки высоты массивов УНТ использовали оптический профилометр (FRT MicroProf), позволяющий проводить неразрушающие исследования топографии образцов с микрометровым разрешением. Результаты измерений приведены на рис. 5 (см. третью сторону обложки).

3D-профиль (рис. 5, *б*) позволил определить, что образец № 1 имеет высоту сплошного массива УНТ  $H_1 = 60$  мкм и высоту УНТ меандра  $H_2 =$ = 15 мкм (разница  $H_1 - H_2 = 45$  мкм). В случае образца № 2:  $H_1 = 120$  мкм,  $H_2 = 105$  мкм (разница  $H_1 - H_2 = 15$  мкм). Таким образом, в случае образца с малой высотой массива УНТ (образец № 1) разница в высотах сплошного массива  $H_1$ и меандра  $H_2$  намного больше, чем в случае образца с большой высотой массива УНТ (образец № 2). Этот факт может быть связан с тем, что в процессе синтеза УНТ титановые электроды влияют на их рост в меандре тем меньше, чем больше высота меандра, т. е. чем дальше его поверхность от электродов.

screen – IMLS).

Полевые эмиссионные характеристики, а именно ВАХ, интегральную интенсивность и однородность эмиссии ПЭК исследовали в режимах постоянного и импульсного напряжения с помощью интегральной измерительной системы с люминесцентным экраном (*integral measurement system with the luminescence*)

Поскольку в исследуемой конструкции ПЭК массивы УНТ синтезированы на диэлектрическом слое  $SiO_2$ , подвести электрический контакт к ПЭК через подложку не представлялось возможным. Поэтому контакт осуществляли непосредственно к слою Ті УНТ, расположенному на поверхности  $SiO_2$ на одном из углов кристалла, используя серебряный эпоксидный клей таким образом, чтобы он не выступал над поверхностью массива УНТ. При таком подходе трудно определить эмитирующую площадь ПЭК, поэтому при интегральных измерениях оперировали не плотностью тока эмиссии, а абсолютным значением тока.

Эмиссионные характеристики (ВАХ и ФН-графики) образцов № 1 и № 2 в режиме постоянного напряжения в циклах увеличения (*increase*) и уменьшения (*decrease*) подаваемого напряжения при межэлектродном зазоре 300 мкм представлены на рис. 6 (см. четвертую сторону обложки) (подаваемое напряжение ограничено началом разрушения люминесцентного слоя).

Эмиссионные характеристики образцов № 1 и № 2 в импульсном режиме после их испытаний при постоянном напряжении представлены на рис. 7. В импульсном режиме возможно достижение более высоких значений токов в связи со значительным уменьшением разрушений как образца, так и, в первую очередь, люминесцентного экрана вследствие его разогрева. Так, при использовании соотношения длительности импульса к периоду 10 %, время нагрева экрана составляет лишь 10 %, в то время как 90 % времени экран "остывает". Подбор соотношения проводится экспериментально и зависит от применяемого экрана и исследуемого образца. Значение соотношения не оказывает влияния на результирующий ток эмиссии. При измерениях для образца № 1

использовали отношение длительности импульса к периоду около 30 % (длительность импульса t = 4 мс, период импульса T = 14 мс) (рис. 7, *a*), а для образца № 2 — 10 % (длительность импульса t = 2 мс, период импульса T = 20 мс) (рис. 7, *b*) [37].

Из рис. 6, 7 видно, что для обоих образцов ФН графики, пересчитанные из ВАХ, которые сняты при постоянном и импульсном напряжении, имеют вид прямой линии, что свидетельствует именно о полевой эмиссии.

Предельные значения напряженности электрического поля  $E_{\rm пp}$  и соответствующие значения токов  $I_{\rm пp}$ , полученные из ВАХ, снятых в режимах постоянного (см. рис. 6) и импульсного (см. рис. 7) напряжения, а также рассчитанные значения фактора усиления поля  $\beta$ , для образцов № 1 и № 2 приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 6, *a* (см. четвертую сторону обложки) и табл. 1, в случае образца № 1 предельное значение напряженности постоянного электрического поля (до начала разрушения люминесцентного слоя) E = 4,0 В/мкм, при которой  $I \approx 450$  мкА. В случае образца № 2 предельная величина E = 1,4 В/мкм, при которой  $I \approx 160$  мкА.

Значительно более низкое значение предельной напряженности электрического поля в случае





НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 -

Значения предельных напряженностей электрического поля, соответствующих токов и коэффициентов β						
Режим	Harvan	$E_{\rm np},$	<i>I</i> <sub>пр</sub> ,	E,	I,	β

Таблица 1

Режим измере-	Номер	<sup><i>L</i><sub>пр</sub>, В/мкм</sup>	1 <sub>пр</sub> , мкА	<i>L</i> , В/мкм	<i>I</i> , мкА	β
ния	ооризци	1	2	3	4	5
Постоян- ное на- пряжение	№ 1 № 2	4,0 1,4	450 160	1,4	20	9 917 15 250
Импульс- ное на- пряжение	№ 1 № 2	3,0 2,2	1200 750	2,2	400	12 685 26 524

образца № 2 свидетельствует о том, что эмиссия осуществляется из локализованных центров в ПЭК, приводящих к локальному разогреву и испарению люминесцентного слоя. Такими центрами могут быть меандры из массивов УНТ. Это значит, что при разнице в высотах меандра и сплошного массива УНТ, равной 15 мкм (образец № 2), меандры участвуют в эмиссии, а при разнице в 45 мкм (образец № 1) — не участвуют, и в случае образца № 1 эмиссия может осуществляться в основном из краев кристалла и колодцев, а также с поверхности сплошного массива УНТ. В связи с этим образец № 2 демонстрирует более высокую эффективность эмиссии, чем образец № 1 (см. рис. 6, а и табл. 1). Так, при предельном для образца № 2 E = 1,4 В/мкм ток  $I \approx 160$  мкА (табл. 1, колонки 1, 2), в то время как для образца № 1 при этом же значении Е ток І равен только 20 мкА (колонки 3, 4).

Кроме того, более высокие эмиссионные характеристики образца № 2 по сравнению с образцом № 1 могут быть связаны с большей высотой сплошного массива УНТ у образца № 2  $(H_2 = 120 \text{ мкм})$ , чем у образца № 1  $(H_1 = 60 \text{ мкм})$ , т. е. аспектное отношение каждой отдельной УНТ в массиве в случае образца № 2 выше и, следовательно, должны быть выше его эмиссионные характеристики и фактор усиления поля.

Рассчитанные из экспериментальных данных значения интегрального фактора усиления поля составляют для образца № 1  $\beta$  = 9917, а для образца № 2  $\beta$  = 15 250 (табл. 1).

Это еще раз подтверждает большую эффективность эмиссии в случае образца № 2. Кроме того, из рис. 6, *а*, *в* видно, что образец № 2 имеет более низкую напряженность поля (~0,7 В/мкм), чем образец № 1 (~2 В/мкм).

Обращает на себя внимание отличие в поведении ВАХ в циклах увеличения (*increase*) и уменьшения (*decrease*) подаваемого напряжения образцов № 1 и № 2. В случае образца № 1 в *increasedecrease* циклы ВАХ имеют большую разницу, в то время как в случае образца  $\mathbb{N}_2$  эта разница незначительна. Это связано с большими рабочим напряжением и током в случае образца  $\mathbb{N}_2$  1, которые приводят к более сильному выгоранию УНТ.

При измерении полевых эмиссионных характеристик образцов в импульсном режиме на зависимостях результирующего тока I(t) от приложенной напряженности поля E(t) имеют место пиковые выбросы напряжения и, соответственно, тока в начале прямоугольного импульса (см. рис. 7, *a*, *в*). Они обусловлены характеристиками измерительного оборудования и влиянием переходных заряд-разрядовых процессов в высоковольтных измерительных цепях. Выброс тока проявляется в большей степени, чем выброс напряжения в связи с экспоненциальной зависимостью тока от напряжения.

Как видно из рис. 7,  $\delta$  и табл. 1, предельная напряженность поля для образца № 1 в импульсном режиме ограничивается 3,0 В/мкм, при котором  $I \sim 1200$  мкА, по сравнению с 4,0 В/мкм при постоянном напряжении, при котором I равен только ~450 мкА.

Из рис. 7, *е* и табл. 1 видно, что допустимая напряженность поля для образца № 2 увеличилась до 2,2 В/мкм при *I* ~750 мкА, по сравнению с 1,4 В/мкм при постоянном напряжении, при котором *I* ~ 160 мкА.

При сравнении данных рис. 7,  $\delta$  и рис. 7,  $\epsilon$  и из табл. 1 видно, что образец № 2 демонстрирует более высокую эффективность эмиссии, чем образец № 1. Так, при предельном для образца № 2 E = 2,2 В/мкм ток  $I \sim 750$  мкА (колонки 1, 2), в то время как для образца № 1 при этом же значении E ток I равен только ~400 мкА (колонки 3, 4).

Рассчитанный интегральный фактор усиления поля для образца  $\mathbb{N}$  1  $\beta$  = 12 685, а для образца  $\mathbb{N}$  2  $\beta$  = 26 524 (см. табл. 1), что еще раз подтверждает лучшие эмиссионные характеристики образца  $\mathbb{N}$  2 в импульсном режиме.

ВАХ образцов № 1 и № 2 в импульсном режиме в циклах увеличения и уменьшения напряжения практически не изменяются (рис. 7, *a*, *г*). Это может быть связано с двумя факторами — образцы отформовались при постоянном напряжении (выгорели слабые места) и в связи со значительным уменьшением в импульсном режиме разрушений не только люминесцентного экрана, но и образца вследствие его разогрева.

Особого внимания заслуживают результирующие IMLS-изображения эмиссии исследуемых образцов. На рис. 8 (см. четвертую сторону обложки) приведены IMLS-изображения эмиссии (1—4) для образцов № 1 и № 2, полученные при постоянном напряжении и в импульсном режиме. Результирующие IMLS-изображения при постоянном напряжении для образца № 1 получали при предельном значении E = 2,65 В/мкм и соответствующем токе I = 143 мкА, а для образца № 2 при E = 1,166 В/мкм и I = 68 мкА. Как указывалось ранее, подаваемое напряжение ограничено началом разрушения люминесцентного слоя.

Основными параметрами, характеризующими IMLS-изображения, является засвеченная площадь люминесцентного экрана (площадь светящихся пятен) и их яркость. Для количественной характеристики этих параметров использовали программное обеспечение "ВидеоТесТ-Структура 5.1" [38]. Выделение областей свечения на IMLS-изображениях осуществлено автоматически путем программно-го разделения изображения на несколько областей со сходными цветовыми характеристиками — цветовыми диапазонами. Общее число выделенных цветовых диапазонов — 3, число диапазонов, соответствующих цвету IMLS-изображений — 1.

Исследуемые параметры образцов представлены в табл. 2. Значения измеряемых параметров представлены в табл. 3.

Как видно из рис. 8 (см. четвертую сторону обложки) и табл. 3, засвеченные области люминесцентного экрана, определяемые количеством эмитирующих точек (суммарные площади светящихся пятен), у образца № 1 и № 2 (режим постоянного напряжения) (изображения 1 и 2, соответственно) примерно одинаковы. Так же мало отличаются средние и суммарные интегральные яркости. Однако IMLS-изображения для образца № 1 получали при значительно большем предельном значении E = 2,65 В/мкм и токе I = 143 мкА, чем для образца № 2 (при E = 1,166 В/мкм и I = 68 мкА). Следовательно, эффективность эмиссии образца № 2 выше, чем образца № 1.

У образца № 1 (импульсный режим, изображение 3) суммарная площадь светящихся пятен не-

Параметр	Формула	Примечание			
1. Площадь		Площадь светя- щихся пятен без учета внутренних пустот			
2. Средняя яркость	$B = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} I_i}{n}$ где $I_i - яр-$	Средняя яркость светящихся пятен как сумма яркос- тей всех точек объ- екта, деленная на			
3. Интег- ральная яр- кость	кость точки; $n - число$ точек объекта $I = \sum_{i=0}^{n} I_{i}$	общее число точек этого объекта Интегральная яр- кость — сумма яр- костей всех точек светящихся пятен			

Таблица 2 Исследуемые параметры IMIS-изображений

Значения изменяемых параметров, характеризующие IMLS-изображения

		Пара	рений	
Режим измере- ния эмиссии	№ IMLS- изобра- жения	Суммарная площадь светящих- ся пятен	Средняя яркость светя- щихся пятен, единиц яркости	Суммарная интегральная яркость светящихся пятен, единиц яркости
Постоян-	1	24 212	$176 \pm 22 \\ 189 \pm 19$	5 137 950
ный	2	23 322		5 011 630
Импульс-	3	26 922	$179 \pm 31 \\ 185 \pm 19$	5 994 836
ный	4	79 494		17 846 252

сколько выше, их средняя яркость мало отличается, но суммарная интегральная яркость значительно выше (5 994 836), чем у образцов № 1 и № 2 в режиме постоянного напряжения (5 011 630 и 5 137 950, соответственно).

Резко отличается своими характеристиками образец № 2 (импульсный режим, изображение 4). У него суммарная площадь светящихся пятен и суммарная интегральная яркость примерно в 3 раза больше, чем в остальных случаях (79 494 и 17 846 252, соответственно) при примерно той же средней яркости.

Сравнение приведенных данных свидетельствует о том, что в случае обоих образцов эффективность эмиссии выше при импульсной нагрузке, особенно в случае образца № 2.

### Заключение

Проанализированы критерии для создания высокоэффективных полевых эмиссионных катодов (ПЭК) на основе массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ). Показана необходимость разработки конструкций ПЭК, работающих на краевых эффектах в массивах УНТ. В результате разработана конструкция ПЭК, содержащая Si/SiO<sub>2</sub> подложку с титановыми встречноштыревыми электродами и активный элемент на основе структурированных в форме меандра массивов вертикально ориентированных УНТ, сформированных в зазоре между титановыми электродами, и сплошного массива УНТ вокруг электродов. Структурированность массивов УНТ обеспечивалась за счет того, что их синтезировали CVD-методом в режиме, при котором УНТ селективно формируются на поверхности SiO<sub>2</sub> при полном подавлении их роста на поверхности титановых электродов. Отличительной особенностью меандра УНТ является то, что на его торце находится слой "расходящихся" УНТ, который должен иметь повышенные эмиссионные свойства. Вместе с тем выявлено, что высота меандра УНТ меньше, чем сплошного массива, что может частично или полностью исключить меандр как эмитирующий элемент ПЭК. Исследованы структура и состав УНТ в массивах. Показано, что они являются многостенными, имеют диаметр в пределах 20...70 нм, большинство из них заполнены наночастицами (в основном Fe<sub>3</sub>C), которые должны оказывать влияние на эмитирующие свойства УНТ. Полевые эмиссионные свойства, а именно ВАХ, интегральную интенсивность и однородность эмиссии ПЭК, исследовали в режимах постоянного и импульсного напряжения. Разработанные ПЭК характеризуются низкой пороговой напряженностью поля эмиссии, значительным интегральным током эмиссии, но имеют недостаточную для практического применения однородность эмиссии. Показано, что эмиссия определяется не только краевыми эффектами, а сравнительно малым числом сильно эмитирующих точек, связанных с наличием отдельных УНТ или их "жгутов", выступающих из поверхности сплошного массива. Сравнение эмиссионных характеристик исследуемых образцов при постоянном и импульсном напряжении показало, что импульсное напряжение способствует активации эмиссионных центров массивов УНТ, что характеризуется более высоким током эмиссии и большей однородностью эмиссии при одних и тех же значениях напряженности поля. Для улучшения эмиссионных свойств ПЭК со структурированными УНТ-эмиттерами необходимо создать конструкцию ПЭК с матрицей меандров без наличия сплошного массива УНТ и принять меры по улучшению электрического контакта между подводящим электродом и массивами УНТ. Такая конструкция ПЭК находится в стадии разработки.

### Список литературы

1. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon // Na-

ture (London). 1991. 354. P. 56.
2. Choi W. B., Chung D. S., Kang J. H. et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 20. P. 3129–3131.
3. Heo S. H., Ihsan A., Choa S. O. Transmission-type mi-

crofocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters // Appl.

Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 183109.
4. Choi H. Y., Chang W. S., Kim H. S. et al. Acquisition of X-ray images by using a YHT cold emitter // Phys. Lett. A. 2006. Vol. 357, Ĭs. 1. P. 36–41.

5. Liu Z., Yang G., Lee Y. Z. et al. Carbon nanotube based microfocus field emission x-ray source for microcomputed to-mography // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. P. 89. 103111.

6. **Zhou O.** et al. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using CNT FE cathode // Appl.
Phys. Lett. 2002. Vol. 81. N 2. P. 355–357.
7. Reyes-Mena A. et al. Miniature X-ray tubes utilizing car-

bon-nanotube-based cold cathodes // Advances in X-ray Analysis, 2005. Vol. 48. P. 204-209.

8. Legagneux P. at al. GHz modulation of carbon nanotube cathodes for microwave amplifiers // Nanotechnology. 2005. Vol. 2. P. 865–867.

9. Milne W. I., Teo K. B. K., Minoux E. et al. Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave de-vices // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelec-tronics and Nanometer Structures. 2006. Vol. 24. Is. 1. P. 345–348.

10. Milne W. I. et al. Carbon nanotubes as field emission sources // Journal of Materials Chemistry. 2004. 14, P. 933-943. 11. Leshukov M. Yu., Baturin A. S., Chadaev N. N. et al.

Characterizations of light sources with carbon fiber cathodes // Applied Surface Science. 2003. Vol. 215. Is. 1–4. P. 260–264.

12. Wei Y. et al. Cold linear cathodes with carbon nanotube emitters and their application in luminescent tubes // Nanotechnology. 2007. N 18. P. 325702-325707.

13. Hozumi Y. et al. Development of field-emission electron gun from carbon nanotubes // Proc. of LINAC. 2004. Lubeck, Germany.

14. Kim S. J. Gas sensors based on Paschen's law using carbon nanotubes as electron emitters // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. N 39. P. 3026–3029. 15. Quy N. V., Hoa N. D., Yu W. J. et al. The use of anodic

aluminum oxide templates for triode-type carbon nanotube field emission structures toward mass-production technology // Nanotechnology. 2006. N 17. P. 2156-2160.

16. Shulitski B. G., Labunov V. A., Prudnikova E. L. High ef-ficiency method of selective CNT arrays growth on the metal/dielectric/semiconductor substrates for FEDs application // SID Di-gest of technical papers. 2006. Vol. XXXVI, book 1. P. 644–647.

17. Fowler R. H., Nordheim L. // Proc. Roy. Soc. Lon. 1928. A 119. P. 173

18. Burgess R. E., Kroemer H., Houston J. M. Phys. Rev. 1953. N 90. P. 515.

19. Kim D., Bouree J. E., Kim S. Y. Numerical study on the field emission properties of aligned carbon nanotubes using the hybrid field enhancement scheme // Appl. Phys. A. 2006. N 83. P. 111-114.

20. Gröning O., Küttel O. M., Emmenegger C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000 N 18. P 665.

21. Bonard J. M, Croci M., Arfaoui I. et al. // Diamond Relat. Mater. 2002. N 11. P. 763.

22. **Dyke W. P., Dolan W. W.** // Adv. Electron. Electron Phys. 1956. N 8. P. 89.

23. Lysenkov D. Dissertation WUB-DIS 2006-02. University of Wuppertal. 2006.

24. Pupeter N., Dissertation. WUB-DIS 96-16. University of Wuppertal. 1996.

25. Mahner E., Minatti N., Piel H., Pupeter N. // Appl. Surf. Sci. 1993. 67. P. 23.

26. Wang T., Reece C. E., Sindelin R. M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. N 21. P. 1230. 27. Egorov N. V., Almazov A. A. Optimization of multi-tip field

emission electron source // Vacuum. 1999. N 52. P. 295-300.

28. Xu N., Wu Z., Deng S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. N 19. P. 1370.

29. Jung J. et al. // Physica B. 2002. N 323. P. 71. 30. Kim K., Song Y., Hwang C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2004. N 22. P. 1331.

31. Choi Y., Rang J., Kim H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2004. 221. P. 370. Ν

32. Nishimura K., Shen Z., Fujikawa M. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2004. N 22. P. 1377.

33. Воробьева А. И., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е. Л. Формирование матрицы из анодного оксида алюминия для

соджирование жирица нанотрубок // Нано- и микросис-темная техника. 2007. № 7. (86) С. 39—43. 34. Labunov V., Shulitski B., Prudnikova E. et al. CNT Field Emission Cathodes for Micro FEDs // Proc. of the 14<sup>th</sup> Inter-national Display Workshops ("IDW'07", Japan), 2007/ Vol. 3. P. 2181-2184.

35. Jung Y. J., Wei B. Q., Vajtai R. et al. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on Si/SiO<sub>2</sub> patterns // Nano Lett. 2003. 3. P. 561.

36. Labunov V. A., Shulitski B. G., Prudnikova E. L., Ya-nushkevitch K. I. Structure, composition and magnetic properties of carbon nanotubes doped by Fe during the growth // J. of Phys.: Conference Series. 2008. 100. P. 052095.

37. Lysenkov D., Müller G. Improved current densities of carbon nanotube cathodes by pulsed operation // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. 24(2). P. 1067-71.

38. **Программное** обеспечение "ВидеоТесТ-Структура 5.1" Санкт-Петербург: "ВидеоТесТ", URL: http://www.videotest.ru.

### УДК 621.3.049.779

И. В. Годовицын, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Д. А. Сайкин, мл. науч. сотр., e-mail: saikin84@yandex.ru, P. А. Федоров, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., B. В. Амеличев, канд. техн. наук, пач. лаб., II. II. Мальцев, д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке, ФГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ, e-mail: iog@tcen.ru

# РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ТЕСТОВОЙ СТРУКТУРЫ МЭМС-АКСЕЛЕРОМЕТРА, ИЗГОТОВЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КНИ-ПЛАСТИН

Разработана технология изготовления МЭМС-преобразователей на КНИ-пластинах. С помощью аналитических соотношений и конечно-элементного метода рассчитаны основные параметры тестовой структуры дифференциального емкостного МЭМС-акселерометра. Изготовлены образцы тестовой структуры дифференциального емкостного МЭМС-акселерометра. Проведены измерения напряжения притягивания и чувствительности, продемонстрировавшие хорошее совпадение с расчетными величинами. Предложены пути улучшения параметров МЭМС-акселерометра.

Ключевые слова: МЭМС, КНИ, акселерометр.

### Введение

В последнее десятилетие КНИ-пластины благодаря прогрессу в области полупроводникового производства стали доступным материалом для разработки и изготовления МЭМС-преобразователей. Структура КНИ-пластины включает рабочий слой толщиной от десятков до сотен микрометров, диэлектрический слой толщиной от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров и подложку толщиной несколько сотен микрометров. Основное достоинство КНИ-пластин заключается в возможности формирования в рабочем слое изолированных островков монокристаллического кремния, из-под которых потом диэлектрический (жертвенный) слой может быть частично или полностью удален. При этом путем подбора геометрических размеров элементов и времени травления жертвенного слоя могут быть одновременно сформированы жестко закрепленные, изолированные от подложки элементы и механически подвижные элементы, т. е. вся структура МЭМС-преобразователя. Травление рабочего слоя толщиной несколько сотен микрометров осуществляется с помощью процесса глубокого анизотропного плазмохимического травления (АПХТ), или Bosch-процесса, обеспечивающего воспроизводимое формирование элементов различной геометрии и близкие к вертикальным стенки структуры. Получающийся в результате МЭМС-преобразователь имеет достаточно большую массу и большую емкость, реализованную в виде встречно-штыревого конденсатора, и его механическая чувствительность значительно выше чувствительности преобразователей, сформированных с использованием обычных кремниевых пластин и традиционных планарных процессов.

Ведущие мировые фирмы-разработчики активно предлагают датчики с использованием МЭМС-преобразователей. изготовленных на КНИ-пластинах. Такие компании, как Freescale Semiconductors [1], STMicroelectronics [2], VTI Technologies [3], в промышленных объемах выпускают акселерометры, гироскопы, датчики наклона и другие датчики. Датчики имеют конструкцию, совмещающую чувствительный элемент и кристалл с обрабатывающей схемой в одном малогабаритном, часто низкопрофильном корпусе и находят целый спектр применений, начиная с управляющих систем автомобиля и заканчивая портативными носимыми приборами и электронными игрушками. Несмотря на то, что объемы поставок МЭМС-датчиков достигают сотен миллионов штук (например, только компания Freescale Semiconductors с 1980 г. уже поставила более 1 млрд МЭМС-датчиков [4]), потребность в них постоянно растет. В связи с этим особенно актуальным и востребованным является проведение российских разработок в области МЭМС-датчиков и МЭМС-тгреобразователей с использованием в качестве материала КНИ-пластин.

### Структура МЭМС-преобразователя

Структура МЭМС-преобразователя, сформированного на КНИ-пластине (рис. 1) имеет ряд отличий от преобразователя, изготовленного на поверхности обычной кремниевой пластины с помощью планарной технологии, а именно:

- при изготовлении КНИ-пластины рабочий слой обычно формируется из низкоомного кремния в целях снижения сопротивления элементов МЭМС-преобразователя. Снижение сопротивления рабочего слоя с помощью легирования, как это принято в планарной технологии, затруднительно вследствие его большой толщины;
- структура МЭМС-преобразователя имеет глубокий рельеф, который затрудняет использование таких планарных процессов, как осаждение, напыление и нанесение. При необходи-



Рис. 1. Структура МЭМС-преобразователя на КНИ-пластине

мости использования таких процессов они должны проводиться до формирования глубокого рельефа с помощью АПХТ кремния;

 в МЭМС-преобразователе, сформированном на КНИ-пластине, вследствие глубокого рельефа отсутствует многослойная металлизация. Металлические контактные площадки формируются на жестко закрепленных кремниевых элементах, которые одновременно являются точками крепления подвижных элементов структуры.

Эти особенности одновременно являются ключевыми чертами МЭМС-преобразователя, обеспечивающими простоту изготовления и высокие параметры.

В структуру разрабатываемого МЭМС-преобразователя были внесены следующие упрощения:

- используемые КНИ-пластины имели сопротивление рабочего слоя и подложки
   4,5 Ом · см;
- снижение сопротивления рабочего слоя проводилось путем диффузии фосфора;
- металлические контактные площадки не формировались, а разварка электродных выводов осуществлялась к поверхности кремния.

В качестве исходного материала использовалась КНИ-пластина *п*-типа ориентации (100). Толщина рабочего слоя составляла 30 мкм, жертвенного слоя — 5 мкм, подлож-ки — 370 мкм.

### Основные этапы изготовления

Основные этапы изготовления МЭМС-преобразователя с использованием КНИ-пластины приведены на рис. 2. Обработка КНИ-пластины начиналась с диффузии фосфора в целях снижения сопротивления структуры преобразователя. В результате на поверхности рабочего слоя формировался n+-слой с сопротивлением 8...10 Ом/кв (рис. 2, a). Далее проводилось термическое окисление пластины на толщину 0,8...0,9 мкм. Данный термический оксид предназначен для использования в качестве маски при АПХТ кремния. С помощью фотолитографии формировался рисунок структуры преобразователя и проводилось плазмохимическое травление SiO<sub>2</sub>

(рис. 2, б). Затем выполнялось анизотропное плазмохимическое травление кремния на глубину 30 мкм. Стоп-слоем при травлении служил жертвенный слой толщиной 5 мкм, обеспечивавший формирование элементов разной геометрии (рис. 2, в). На заключительном этапе изготовления проводилось травление жертвенного слоя; в качестве травителя использовался раствор концентрированной плавиковой кислоты (HF). Время травления подбиралось в зависимости от планарного размера подвижного элемента, т. е. травление должно было обеспечить подвижность элемента с максимальной шириной. В результате травления жертвенного слоя структура преобразователя становилась механически подвижной и одновременно удалялся слой SiO<sub>2</sub>, служивший маской при АПХТ кремния (рис. 2, г).



Рис. 2. Основные технологические этапы изготовления МЭМС-преобразователя на КНИ-пластине:

a — диффузия фосфора и формирование n+-слоя;  $\delta$  — термическое окисление и формирование рисунка в SiO<sub>2</sub>; s — анизотропное плазмохимическое травление кремния; c — жидкостное травление жертвенного слоя SiO<sub>2</sub>

Общей проблемой формирования МЭМСпреобразователей с использованием удаления жертвенного слоя является прилипание кремниевых структур к подложке после отмывки и сушки [5, 6]. При сушке пластин после отмывки в деионизованной воде за счет действия капиллярных сил структуры смыкаются с подложкой, и в момент полного высыхания за счет действия сил Ван-дер-Ваальса (для гидрофобных поверхностей) и водородных связей (для гидрофильных поверхностей) [5] между подложкой и структурой образуется механическая связь. Структуры теряют подвижность и освободить их без повреждения невозможно.

Разработчиками МЭМС-преобразователей предложено несколько способов преодоления явления прилипания:

- использование дополнительных перемычек вокруг структуры для увеличения ее механической жесткости и предотвращения притягивания структур к подложке капиллярными силами с последующим пережиганием перемычек электрическим импульсом [7];
- отмывка пластин в деионизованной воде, содержащей небольшое количество метанола, с последующим замораживанием мокрой пластины и сухой возгонкой образовавшегося "мягкого" льда [8];
- нанесение на пластину разбавленного фоторезиста в целях предотвращения прилипания структур к подложке с последующим удалением фоторезиста в кислородной плазме [8].

Наблюдалось прилипание кремниевых структур к подложке после удаления жертвенного слоя. Число прилипших структур МЭМС-преобразователя составлял около 30 %. Для восстановления свойств прилипшей структуры использовалось механическое касание иглой зондового манипулятора непосредственно после испарения влаги с кристалла. Такого касания было достаточно для незначительного горизонтального смещения МЭМС-преобразователя и подъема за счет сил упругости.

На рис. 3 приведены микрофотографии тестовой структуры МЭМС-акселерометра, изготовленного по разработанной технологии. Тестовая структура МЭМС-акселерометра имеет инерционную массу, закрепленную на четырех подвесах, и две обкладки, образующие дифференциальный конденсатор.



Рис. 3. Тестовая структура МЭМС-акселерометра, изготовленная на КНИ-пластине: a — общий вид; b — фрагмент структуры акселерометра

### Параметры тестовой структуры МЭМС-акселерометра

Основные параметры изготовленной тестовой структуры МЭМС-акселерометра, определяемые геометрическими размерами, были рассчитаны с использованием аналитических соотношений для плоскопараллельного конденсатора. Были рассчитаны площадь и емкость обкладок, а также инерционная масса. Наряду с этими параметрами характеристики МЭМС-акселерометра (собственная частота, коэффициенты демпфирования) определяются коэффициентом упругости подвеса.

Выбор геометрии упругого подвеса во многом определяется ограничениями топологии и технологических процессов. Для получения высокой чувствительности и небольших размеров подвеса необходимо уменьшать его ширину, однако уменьшение ширины приводит к тому, что на характеристики подвеса существенное влияние начинают оказывать флуктуации технологических процессов (например, АПХТ кремния). Увеличение ширины подвеса для снижения влияния флуктуации технологических процессов приводит к необходимости увеличения его длины, т. е. занимаемой площади, что увеличивает размер кристалла. В качестве компромисса может использоваться складчатый подвес (folded beam, serpentine beam). В данной работе для уменьшения площади тестовой структуры МЭМС-акселерометра использовался подвес складчатого типа.

Расчет коэффициента упругости с помощью аналитических соотношений возможен для простых форм подвеса. Для подвеса сложной формы, в частности складчатого подвеса, оптимальным представляется использование конечно-элемент-



Рис. 4. Модель упругого подвеса и результат расчета деформации под нагрузкой:

a — модель упругого подвеса; <br/>б — результат расчета деформации под нагрузкой

ного моделирования. В данной работе моделирование подвеса проводилось с помощью программы ANSYS. Была создана конечно-элементная модель подвеса, описывающая упругий элемент. Разбиение выполнялось элементом Solid45, предназначенным для решения задач упругих деформаций. Модель подвеса и сетка конечных элементов приведена на рис. 4. Поскольку короткие сегменты подвеса являются областями наибольших деформаций, размер элементов в них был уменьшен. К области, обозначенной на рисунке как фиксированный конец, было задано граничное условие, запрещающее любые перемещения, а на другом конце подвеса было задано граничное условие, запрещающее перемещения вдоль оси Х, и нагрузка по оси У. Результаты расчета деформации подвеса приведены на рис. 4, б. Воздействие было равно 10 мкН, перемещение конца упругого элемента составило 0,6 мкм. На основании данных конечно-элементного моделирования был вычислен коэффициент упругости подвеса.

Коэффициент упругости подвеса позволяет рассчитать такие важные характеристики МЭМСакселерометра, как собственная частота и абсолютный и относительный коэффициенты демпфирования. Собственная частота рассчитывалась по следующей формуле:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}},\tag{1}$$

где k — коэффициент упругости подвеса, Н/м; M — эффективная масса, кг.

Абсолютный и относительный коэффициенты демпфирования рассчитывались на основе допущения об упругих свойствах тонкого воздушного слоя, заключенного между зубьями МЭМС-акселерометра, по следующим формулам [9, 10]:

$$b = n\mu \frac{h^3 l}{d^3}; \tag{2}$$

$$\xi = \frac{b}{2\sqrt{Mk}},\tag{3}$$

где n — число пар зубьев встречно-штыревого конденсатора;  $\mu$  — вязкость воздуха; h — высота зубьев, м; l — длина зубьев, m; d — расстояние между зубьями, м.

Основные геометрические и расчетные параметры изготовленной тестовой структуры МЭМС-акселерометра приведены в табл. 1. Из табл. 1 можно видеть, что тестовая структура МЭМС-акселерометра имеет относительный коэффициент демпфирования, равный 0,04. Это значение существенно ниже значения 0,65, которое считается значением критического демпфиТаблица 1

Основные расчетные параметры тестовой структуры МЭМС-акселерометра

Параметр	Значение
Толщина рабочего слоя (высота структуры МЭМС-акселерометра), мкм	30
Воздушный зазор между зубьями, мкм	3,0
Масса инерционной массы, кг	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Площадь обкладки, м <sup>2</sup>	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Емкость обкладки, пФ	0,58
Коэффициент упругости подвеса, Н/кг	64
Собственная частота, кГц	9,9
Абсолютный коэффициент демпфирования, кг/с	$8,7 \cdot 10^{-5}$
Относительный коэффициент демпфирования	0,04
Напряжение притягивания, В	20

рования и обеспечивает наилучшие динамические характеристики МЭМС-акселерометра. Таким образом, изготовленная тестовая структура МЭМС-акселерометра является недостаточно демпфированной, и для улучшения динамических характеристик необходимо рассматривать пути увеличения демпфирования.

В табл. 1 также приводится расчетное значение напряжения притягивания, т. е. напряжения, при котором подвижная обкладка притягивается к неподвижной. В случае плоской модели напряжение притягивания рассчитывается по следующей формуле:

$$V_p = \sqrt{\frac{8d^3k}{27\varepsilon_0 S}},\qquad(4)$$

где *S* — площадь обкладки, м<sup>2</sup>;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \, \Phi/\text{M}$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

### Исследование характеристик тестовой структуры МЭМС-акселерометра

Напряжение притягивания, расчет которого приведен выше, является интегральным параметром МЭМС-акселерометра, на который непосредственно влияют параметры ключевых элементов структуры — коэффициент упругости подвеса (т. е. геометрия подвеса), площадь обкладок, расстояние между обкладками. Измерение напряжения притягивания дает информацию о том, правильно ли были проведены расчеты тестовой структуры МЭМС-акселерометра. Измерение напряжения притягивания изготовленной тестовой структуры МЭМС-акселерометра, проведенное с использованием прибора наблюдения характеристик транзисторов Л2-56, показало, что его значение составило 18...19 В. Данное значение хорошо согласуется с расчетными данными, если принимать во внимание технологические изменением линейных размеров тестовой структуры МЭМС-акселерометра при АПХТ кремния.

Параметры, приведенные в табл. 1, позволяют рассчитать чувствительность изготовленной тестовой структуры МЭМС-акселерометра по формуле

$$S = \frac{C_0 M}{kd},\tag{5}$$

где  $C_0$  — емкость обкладки,  $\Phi$ .

Полученная в результате расчета чувствительность тестовой структуры МЭМС-акселерометра составляет 0,02  $\phi \Phi/m/c^2$ , или 0,2  $\phi \Phi/g$ . Для проверки функционирования тестовой структуры МЭМС-акселерометра с такой чувствительностью необходимо использование электрометрического усилителя и вибростенда, задающего значительное ускорение. Более простым способом измерения чувствительности является измерение емкости обкладки в двух противоположных положениях акселерометра вдоль оси чувствительности, так называемый *flip-test*. Для такого теста необходим только высокочувствительный измеритель емкости с соответствующей оснасткой.

Для проведения *flip-test* необходимо увеличение чувствительности тестовой структуры МЭМС-акселерометра. Для этого на инерционную массу с помощью эпоксидного клея была прикреплена дополнительная навеска из медной проволоки длиной 600 мкм и диаметром 200 мкм (рис. 5). Масса навески составила  $1,4 \cdot 10^{-7}$  кг, что в 10 раз больше исходной кремниевой инерционной массы.

Для измерения чувствительности акселерометра с дополнительной инерционной массой использовался RCL-измеритель E7-12 с присоединительным устройством, предназначенным для



Рис. 5. Тестовая структура МЭМС-акселерометра с дополнительной инерционной массой

Таблица 2 Параметры тестовой структуры МЭМС-акселерометра с дополнительной инерционной массой

Параметр	Расчетное значение	Измеренное значение
Масса инерционной массы, кг	$1,55 \cdot 10^{-7}$	-
Собственная частота, кГц	3,2	—
Абсолютный коэффициент демпфирования, кг/с	$6,3 \cdot 10^{-5}$	_
Относительный коэффициент демпфирования	0,01	—
Напряжение притягивания, В	20	1819
Чувствительность, фФ/g	2,1	22,5

исследования емкостных характеристик объектов. Кристалл акселерометра был собран в планарный металлокерамический корпус 4131.24 и закреплен в присоединительном устройстве. Измерялась емкость в нормальном положении присоединительного устройства, затем устройство переворачивалось поперек оси чувствительности и повторно измерялась емкость. Таким образом определялось изменение емкости одной обкладки при действии ускорения 2g. Данное изменение составило 4...5 фФ, т. е. результирующая чувствительность доработанной тестовой структуры МЭМС-акселерометра составляет 2...5 ф $\Phi$ /g.

Увеличение инерционной массы привело к тому, что изменилась не только чувствительность тестовой структуры МЭМС-акселерометра, но и некоторые другие параметры. В табл. 2 приведены расчетные параметры тестовой структуры МЭМСакселерометра после доработки. Также приведены измеренные параметры тестовой структуры МЭМС-акселерометра — напряжение притягивания и чувствительность.

Как можно видеть из табл. 2, измеренные значения напряжения притягивания и чувствительности хорошо совпадают с расчетными. Также нужно отметить, что после увеличения инерционной массы уменьшилась собственная частота и коэффициенты демпфирования. Как указывалось выше, наилучшими динамическими харак-МЭМС-акселерометр теристиками обладает с относительным коэффициентом демпфирования, близким к 0,65, т. е. для данного акселерометра необходимо рассматривать возможности увеличения коэффициента демпфирования. Анализ выражений (2) и (3) позволяет сделать вывод, что увеличение коэффициентов демпфирования может быть достигнуто с помощью увеличения числа зубьев, увеличения размеров зубьев, уменьшения расстояния между ними и уменьшения коэффициента упругости подвеса.

### Заключение

Разработана технология изготовления МЭМСпреобразователей ускорения на КНИ-пластинах. В качестве исходного материала использовались КНИ-пластины с толщиной рабочего слоя 30 мкм и разделительного диэлектрика 5 мкм. Процесс изготовления тестовой структуры дифференциального емкостного МЭМС-акселерометра включает одну операцию фотолитографии, глубокое анизотропное плазмохимическое травление кремния и травление жертвенного слоя. При изготовлении тестовой структуры МЭМС-акселерометра наблюдалось прилипание структур к подложке, которое устранялось путем воздействия зондового манипулятора на подвижную обкладку.

Был проведен расчет основных параметров тестовой структуры дифференциального емкостного МЭМС-акселерометра. Параметры, определяемые геометрическими размерами (площадь, емкость обкладок и масса инерционной массы), были рассчитаны с использованием аналитических соотношений для плоскопараллельного конденсатора. Коэффициент упругости подвеса был рассчитан с помощью конечно-элементного моделирования в среде ANSYS. С использованием результатов конечно-элементного моделирования были рассчитаны собственная частота, абсолютный и относительный коэффициенты демпфирования тестовой структуры МЭМС-акселерометра. Результаты расчета относительного коэффициента демпфирования показал, что тестовая структура МЭМС-акселерометра недостаточно демпфирована, т. е. значение коэффициента существенно меньше 0,65. Также был проведен расчет напряжения притягивания, которое является интегральным параметром МЭМС-акселерометра, зависящим от ключевых элементов структуры — коэффициента упругости подвеса (т. е. геометрии подвеса), площади обкладок, расстояния между обкладками.

С использованием прибора наблюдения характеристик транзисторов Л2-56 были проведены измерения напряжения притягивания изготовленной тестовой структуры МЭМС-акселерометра. Напряжения притягивания составило 18...19 В, что хорошо согласуется с расчетным значением, равным 20 В, с учетом технологических изменений линейных размеров структуры в процессе изготовления.

Измерение чувствительности тестовой структуры МЭМС-акселерометра проводилось с помощью измерения емкости обкладки в двух противоположных положениях акселерометра вдоль оси чувствительности так называемым способом *flip-test*. Для проведения теста была проведена доработка тестовой структуры МЭМС-акселерометра в целях повышения чувствительности. Для этого на инерционную массу с помощью эпоксидного клея была прикреплена дополнительная навеска из медной проволоки, которая увеличила инерционную массу в 11 раз. Для измерения чувствительности акселерометра использовался RCL-измеритель E7-12 с присоединительным устройством, предназначенным для исследования емкостных характеристик объектов. Полученная в результате измерений чувствительность доработанного акселерометра составила 2...2,5 фФ/g, что хорошо согласуется с расчетными данными и позволяет приступить к созданию рабочей конструкции чувствительного элемента емкостного МЭМС-акселеромента.

### Список литературы

- 1. http://www.freescale.com.
- 2. http://www.st.com/stonline/index.htm.

### УДК 621.3.084

**Е. М. Максимов**, д-р техн. наук, зам. нач. по науч. работе, НИИ ФСБ, e-mail: evguehym@mtu-net.ru

## К ВОПРОСУ О ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ТОНКОПЛЕНОЧНОГО МАГНИТОРЕЗИСТИВНОГО ДАТЧИКА

Дан анализ схематических вопросов проектирования интегральных магниторезистивных датчиков магнитного поля. Получены аналитические соотношения, связывающие параметры тонкопленочного магниторезистивного моста и нагрузочные и шумовые параметры усилительной части интегрального датчика. При выполнении данных соотношений достигаются наилучшая чувствительность и динамический диапазон измерений магнитного поля при заданной потребляемой мощности. Показано, что при реализуемых технологических параметрах чувствительность интегрального магниторезистивного датчика на анизотропном магниторезистивном эффекте при измерении квазипостоянных магнитных полей может составлять при потребляемой мощности 10...100 мВт порядка 10<sup>-4</sup>...10<sup>-5</sup> Э (при напряженности магнитного поля насыщения 10 Э).

**Ключевые слова:** магниторезистивный, магнитное поле, датчик, чувствительность, схемотехника.

Многослойные тонкопленочные магниторезистивные датчики являются перспективной элементной базой для создания различных приборов и устройств, связанных с измерением магнитных 3. http://www.vti.fi/en.

4. http://media.corporate-ir.net/media\_files/IROL/19/196520/ AUT-16654 %201 %20Billion%20Sensor%20Timeline%20NEW\_ HR%206-12-09.jpg.

5. Tas N., Sonnenberg T., Jansen H., Legtenberg R., Elwenspoek M. Stiction in surface micromachining // Journal of Micromechanics and Microengineering. Dec. 1996. Vol. 6. N 4. P. 385–397.

6. **Maubodian R., Howe R. T.** Critical Review: Adhesion in surface mechanical structures // Journal of Vacuum Science and Technology B. Jan./Feb. 1997. Vol. 15. N 1. P. 1–20.

7. Core T. A., Tsang W. K., Sherman S. J. Fabrication Technology for an Integrated Surface-Micromachined Sensor // S. S. technology. Oct. 1993. P. 39–47.

8. **Guckel H., Siegowski S., Christenson T.** et al. The application of fine-grained, tensile polysilicon to mechanically resonant transducers // Sensors and Actuators. 1900. V. 21–23. P. 364–351.

9. Zimmerman L., Ebersohl J. Ph., Hung R. et al. Airbag application: a microsystem including a silicon capacitive accelerometer, CMOS switched capacitor electronics and true self-test capability // Sensors and Actuators. 1995. V. A46–47 190–195.

10. **The MEMS** handbook / ed. by Mohamed Gad-el-Hak. CRCPress, 2002.

полей. Совмещение технологии формирования магниторезистивных структур с микроэлектронными технологиями открывает перспективу создания однокристальных малогабаритных магнитометрических датчиков, которые необходимы в различных технических приложениях. При проектировании таких датчиков помимо технологических необходимо принимать во внимание системные схемотехнические аспекты для достижения требуемых эксплуатационных параметров датчика, прежде всего, его высокой чувствительности.

Как известно [1], магнитометрические датчики на основе магниторезистивного эффекта выполняют по мостовой схеме, в плечах моста которой включены магниторезистивные полоски. При этом напряжение разбаланса моста, обусловленное воздействием магнитного поля, усиливают с помощью активных элементов для дальнейшего преобразования. Соответственно актуальным является вопрос о правильном выборе и согласовании параметров пассивных элементов магниторезистивной структуры и активных элементов усилительного звена для обеспечения максимальной чувствительности магнитометрического датчика. Из физических соображений ясно, что чувствительность любого измерительного устройства монотонно зависит от электрической мощности, потребляемой данным устройством. Поэтому нужно установить такие значения параметров указанных элементов, которые обеспечивали бы максималь-



источник и напряжения тепловых шумов магниторезистивных полосок,  $U_{\rm III,BX}$  – источник и напряжения тепловых шумов магниторезистивных полосок,  $U_{\rm III,BX}$  – источник шумов нагрузки,  $R_{\rm I}-R_{\rm I}$  – магниторезистивные полоски,  $R_{\rm H}$  – нагрузка

ную чувствительность мостового магниторезистивного датчика при заданной потребляемой мощности.

Рассмотрим характеристики датчика при мостовом включении магниторезистивных полосок.

В мостовой схеме датчика, приведенной на рис. 1, как нетрудно показать, напряжение  $U_{\rm H}$ , развиваемое на нагрузке  $R_{\rm H}$ , описывается соотно-шением

$$U_{\rm H} = U_{\rm o} \times \frac{R_1 R_4 - R_2 R_3}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4) \left(1 + \frac{R_3 R_4}{(R_3 + R_4) R_{\rm H}} + \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2) R_{\rm H}}\right)}.$$
 (1)

Известно [1], что зависимость сопротивления магниторезистивной (МР) полоски от воздействующего на него магнитного поля при ориентации вектора намагниченности коллинеарно току, протекающему через полоску, приближенно описывается соотношением

$$R = R_0 + \Delta R \sin^2 \frac{H_{\rm BH}}{H_{\rm Hac}}, \qquad (2)$$

где  $R_0$  — начальное значение сопротивления МРполоски;  $\Delta R$  — максимальное изменение сопротивления при воздействии магнитного поля;  $H_{\rm hac}$  — напряженность поля насыщения материала МР-полоски;  $H_{\rm BH}$  — компонента внешнего поля, ортогональная вектору намагниченности.

Из соотношения (2) следует, что в малой окрестности значения магнитного поля  $H_{\rm BH}$ , равного  $H_0 = \frac{\pi}{4} H_{\rm Hac}$ , сопротивление *R* изменяется линейно при изменении внешнего магнитного поля. Если вблизи МР-полоски каким-либо образом задано локальное магнитное поле с напряженностью  $H_0$  перпендикулярно вектору намагниченности, сопротивление полоски будет изменяться

квазилинейно с изменением внешнего магнитного поля  $H_{\rm BH}$ .

Предположим, что все четыре МР-полоски в плечах моста имеют одинаковую ориентацию вектора намагниченности. Вблизи полосок  $R_1$  и  $R_4$  создано локальное магнитное поле с напряженностью  $+H_0$ , а вблизи полосок  $R_2$  и  $R_3$  — напряженностью  $-H_0$ . Тогда при увеличении внешнего магнитного поля электрическое сопротивление полосок  $R_1$  и  $R_4$  будет увеличиваться, а полосок  $R_2$  и  $R_3$  — уменьшаться, так что

$$R_{1}(H_{\rm BH}) = R_{4}(H_{\rm BH}) = R_{0} + \Delta r(H_{\rm BH});$$
  

$$R_{2}(H_{\rm BH}) = R_{3}(H_{\rm BH}) = R_{0} - \Delta r(H_{\rm BH}),$$
 (3)

а с учетом соотношения (2) в малой окрестности точки  $H_0$ 

$$\begin{split} R_1(H_{\rm BH}) &= R_4(H_{\rm BH}) \approx R_0 + \frac{\Delta R}{2} + \Delta R \frac{H_{\rm BH}}{H_{\rm Hac}}; \\ R_2(H_{\rm BH}) &= R_3(H_{\rm BH}) \approx R_0 + \frac{\Delta R}{2} - \Delta R \frac{H_{\rm BH}}{H_{\rm Hac}}. \end{split}$$

Подставляя формулы (3) в (1), получаем

$$U_{\rm H} = U_0 \frac{\Delta r(H_{\rm BH})}{2R_0 \left(1 + \frac{R_0^2 - \Delta r^2}{R_0 R_{\rm H}}\right)} \approx U_0 \frac{\Delta r(H_{\rm BH})}{\left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)}.$$
 (4)

Из (4) следует, что при линейном изменении сопротивления магниторезистивной полоски от напряженности внешнего магнитного поля напряжение на нагрузке также изменяется линейно.

Одними из главных параметров датчика являются его чувствительность, под которой понимают минимально регистрируемое значение измеряемой величины, и диапазон допустимого изменения измеряемой величины, называемый динамическим диапазоном датчика. Конкретизируя, чувствительностью  $H_m$  будем называть такое значение напряженности Н<sub>вн</sub> измеряемого магнитного поля, которое обеспечивает напряжение на нагрузке, превышающее в 10 раз (на 20 дБ) эффективное значение U<sub>ШН</sub> собственных шумов, развиваемых на нагрузке, в заданной полосе регистрации магнитного поля. Динамическим диапазоном  $D_{\rm H}$  будем называть отношение максимально измеряемого с заданной точностью значения напряженности магнитного поля Н<sub>М</sub> к минимальному значению  $H_m$ .

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 -

Известно, что относительное изменение магнетосопротивления является свойством магниторезистивной полоски, зависящим от материалов и технологии изготовления. Так или иначе, экспериментально или оценочно может быть выяснена зависимость изменения относительного сопротивления полоски  $x = \frac{\Delta r}{R_0}$  от напряженности магнитного поля. В случае линейного характера зависимости  $\Delta r(H) x = cH$ , где с — размерная константа, имеющая размерность 1/Э (или 1/Тл в системе единиц СИ) и характеризующая локальное значение крутизны преобразования x = cH в середине линейного участка. Как нетрудно получить из соотношения (2), на линейном участке

$$\frac{\Delta r(H)}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} \frac{H_{\rm BH}}{H_{\rm Hac}},\tag{5}$$

откуда

$$c = \frac{\Delta R}{R_0 H_{\text{Hac}}}.$$

Известно [1], что для анизотропного магниторезистивного эффекта максимальное относительное изменение  $\Delta R/R_0$  составляет не более 5 %. Тогда можно принять  $c = 0.05/H_{\text{hac}}$ .

При питании моста от источника напряжения  $U_0$  в случае  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_0$  потребляемая мощность составит  $P = U_0^2/R_0$ , тогда выражение для  $U_{\rm H}$  можно записать в виде

$$U_{\rm H} = \frac{\sqrt{PR_0}}{1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}} cH_{\rm BH}.$$
 (4')

Поскольку шумы, обусловленные активными элементами мостовой схемы статистически независимы, при расчете напряжения  $U_{\rm ш.м}$  шумов моста, выделяемых на сопротивлении нагрузки, можно суммировать квадраты эффективных напряжений  $U_{\rm ш0}$  шумов от каждого магнетосопротивления в соответствии со схемой на рис. 1.

Как нетрудно показать,

$$U_{\rm III.M} = \frac{U_{\rm III0}R_{\rm H}}{(R_0 + R_{\rm H})}.$$
 (6)

Суммарный шум складывается из шумов магниторезистивного моста и собственных шумов усилительного каскада, на который нагружен мост. При этом сопротивлением нагрузки является входное сопротивление усилительного звена. Учитывая статистическую независимость данных шумов, для эффективного напряжения шумов  $U_{\text{III.M}}$  на нагрузке получим

$$U_{\rm III.\,H} = \sqrt{U_{\rm III.\,M}^2 + U_{\rm III.\,BX}^2},$$
 (7)

где  $U_{\text{ш.вх}}$  — эффективное напряжение шумов усилительного каскада, приведенных к входу.

Напряжение тепловых шумов, развиваемых на активном сопротивлении *R*<sub>0</sub>, в соответствии с формулой Найквиста равно

$$U_{\rm III0} = \sqrt{2kT\Delta fR_0} \; ,$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура среды;  $\Delta f$  — полоса частот регистрации сигнала. Тогда

$$U_{\text{III.H}} = \sqrt{\frac{U_{\text{III}0}^2 R_{\text{H}}^2}{(R_0 + R_{\text{H}})} + U_{\text{III.BX}}^2} = \sqrt{\frac{P_{\text{III}0} R_{\text{H}}^2 R_0}{(R_0 + R_{\text{H}})^2} + U_{\text{III.BX}}^2}, (8)$$

где  $P_{\rm III0} = 2kT\Delta f$ .

В соответствии с данным ранее определением чувствительности

$$H_m = \frac{U_{\rm H} m \left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)}{c \sqrt{PR_0}} = \frac{10 U_{\rm III,H} \left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)}{c \sqrt{PR_0}},$$

а учитывая (8),

$$H_{\rm m} = 10 \sqrt{\frac{P_{\rm III0} R_{\rm H}^2 R_0}{(R_0 + R_{\rm H})^2} + U_{\rm III.BX}^2} \frac{\left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)}{c \sqrt{PR_0}} = \frac{10}{c} \sqrt{\frac{P_{\rm III0}}{P} + \left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)^2 \frac{U_{\rm III.BX}^2}{PR_0}}.$$
 (9)

Для типового полупроводникового усилительного звена

$$U_{\rm III.BX}^2 = u_{\rm III}^2 + (R_{\rm BbIX}i_{\rm III})^2, \qquad (10)$$

где два слагаемых — это приведенные к входу напряжение шума усилительного звена и напряжение, порожденное прохождением шума входного тока усилителя через выходное сопротивление  $R_{\text{вых}}$  источника сигнала [2]. В данном случае это сопротивление равно выходному сопротивлению магниторезистивного моста  $R_0$ . Подставляя (10) в (9), получим

$$H_m = \frac{10}{c} \sqrt{\frac{2kT\Delta f}{P} + 4\left(1 + \frac{R_0}{R_{\rm H}}\right)^2 \frac{u_{\rm II}^2 \left(1 + \left(\frac{R_0}{R_{\rm II}}\right)^2\right)}{PR_0}}, \quad (11)$$

где  $R_{\rm III} = u_{\rm III}/i_{\rm III}$ . Из последнего выражения видно, что  $H_m$ , как функция  $R_0$ , имеет минимум. Его зна-

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 —



Рис. 2. Зависимости чувствительности  $H_m$  мостового датчика от потребляемой мощности P при  $\Delta f = 1$  Гп, T = 300 K и параметрах:  $I - R_{\rm H} = R_{\rm III} = 100$  кОм;  $2 - R_{\rm III} = 100$  кОм,  $R_{\rm H} = 10$  кОм;  $3 - R_{\rm III} = 10$  кОм,  $R_{\rm H} = 10$  кОм;  $4 - R_{\rm III} = 10$  кОм,  $R_{\rm H} = 100$  кОм,

чение тем меньше, чем больше значения шумового сопротивления и сопротивления нагрузки. При этом существенно отметить, что  $R_0$  имеет экстремальное значение, обеспечивающее минимум  $H_m$ . Экстремальное значение  $R_0$  является решением уравнения

$$\frac{dH_m}{dR_0} = 3\frac{R_0^3}{R_{\rm H}R_{\rm III}^2} + \frac{R_0^2}{R_{\rm III}^2} + \frac{R_0}{R_{\rm III}} - 1 = 0.$$
(12)

Таким образом, выбор параметров магниторезистивного моста зависит от того, какой усилительный элемент используют для преобразования сигнала.

Например, для транзисторного усилительного каскада значение  $R_{\rm III}$  зависит от значения коллекторного тока  $I_{\rm K}$ , причем с ростом  $I_{\rm K}$  возрастает значение  $i_{\rm III}$  и уменьшается значение  $u_{\rm III}$ , соответственно уменьшается  $R_{\rm III}$ . При оценке минимального значения  $H_m$  разумно предположить, что коллекторный ток, соответствующий данному значению  $H_m$ , будет минимальным, и в соотношении (11) значение  $R_{\rm III}$  можно полагать равным его максимальному значению.

Для количественной иллюстрации воспользуемся данными о шумовых параметрах современных малошумящих транзисторов, приняв  $R_{\rm III} \approx 100$  кОм при спектральной плотности напряжения шумов  $u_{\rm III} = 10$  нВ/ $\sqrt{\Gamma_{\rm II}}$ . Основываясь на этих данных, рассчитаем зависимости  $H_m = H_m(P)$  для различных значений параметров, входящих в выражение (9).

На рис. 2 представлены зависимости  $H_m = H_m(P)$ , рассчитанные при  $R_0 = 100$  кОм. Из анализа графиков видно, что чувствительность



Рис. 3. Зависимости чувствительности  $H_{\rm m}$  мостового датчика от значения  $R_0$  сопротивлений в плечах моста при различных  $R_{\rm m}$  и параметрах: P = 100 мВт, значение напряженности поля насыщения 10 Э:  $a - R_{\rm H} = 10$  кОм;  $\delta - R_{\rm H} = 100$  кОм

выше при больших значениях  $R_{\rm III}$ . Вместе с тем, следует обратить внимание на то, что при  $R_{\rm H} > R_{\rm III}$  чувствительность датчика ухудшается при прочих

равных условиях.

Представляет интерес исследовать зависимость чувствительности от соотношения между  $R_0, R_{\rm III}$  и  $R_{\rm H}$ . На рис. 3 представлены семейства кривых  $H_m = H_m(R_0)$  для  $R_{\rm III} = 10$  кОм и *R*<sub>III</sub> = 100 кОм при *P* = 100 мВт. На графиках видно наличие экстремальных значений  $R_0$ , о которых было сказано выше. Кроме того, следует заметить особенность поведения функции  $H_m = H_m(R_0)$  при различных значениях  $R_{\rm III}$  шумового сопротивления усилительного каскада. Как упоминалось ранее, значение  $R_{\rm III}$  определяется режимом работы усилительного каскада. Из приведенных графиков видно, что при малых значениях  $R_{\rm III}$  экстремальные значения  $H_{\rm m}$  достигаются при меньших значениях  $R_{\rm H}$  и, соответственно, меньших значениях  $R_0$ .

Анализ результатов расчетов, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что при заданных входном сопротивлении и шумовых параметрах усилительной части однокристального датчика следует формировать тонкопленочную магниторезистивную структуру таким образом, чтобы сопротивление магниторезистивной полоски было бы близким к оптимальному значению.

Согласно выражениям (5), (10) чувствительность можно повысить, применяя материалы с малой напряженностью поля насыщения магниторезистивных элементов моста. При этом следует учитывать компромисс между чувствительностью и требуемым диапазоном измеряемых магнитных полей.

Таким образом, представленные результаты позволяют обоснованно подходить к проектированию интегрального магнитометрического датчика на магниторезистивном эффекте.

### Список литературы

1. Васильева Н. П., Касаткин С. И., Муравьев А. М. Тонкопленочные магниторезистивные датчики магнитного поля и области их применения // Датчики и системы. 1999. № 1. С. 29–36.

2. **Хоровиц П., Хилл У.** Искусство схемотехники: В 2 т.: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. Т. 1. 598 с.



# УЧЕНЫЕ ІВМ СТАЛИ ПЕРВЫМИ, КТО УВИДЕЛ "АНАТОМИЮ" МОЛЕКУЛЫ

Ученым корпорации IBM (NYSE: IBM) удалось получить высококачественное изображение "анатомии" — или химической структуры — отдельной молекулы с недостижимой ранее разрешающей способностью, используя комплексную методику, которая известна как бесконтактная атомно-силовая микроскопия (*atomic force microscopy, AFM*).

Достигнутый результат, стимулирующий новые исследования возможностей использования атомов и молекул в качестве "строительных блоков" самого малого масштаба, может оказать огромное влияние на развитие целого ряда прикладных направлений нанотехнологий, цель которых научиться управлять самыми миниатюрными объектами, которые известны человечеству.

"Хоть это и не точное сравнение, но подобно тому, как врач использует рентгеновское излучение для получения изображений костей и внутренних органов человека, мы применяем атомносиловой микроскоп для получения изображений атомных структур, которые являются своеобразными каркасами отдельных молекул, — пояснил исследователь из IBM Research Герхард Мейер (*Gerhard Meyer*). — Методика сканирующего зонда предлагает просто ошеломляющие возможности для построения прототипов сложных функциональных структур и изучения их электрических и химических свойств на атомарном уровне".

Сегодняшняя научная публикация группы ученых следует за описанием другого выдающегося эксперимента, опубликованным несколько месяцев назад в номере журнала "Science" от 12 июня (вып./том 324, № 5933, с. 1428—1431); тогда ученые IBM впервые продемонстрировали возможность измерения зарядового состояния отдельных атомов бесконтактным методом с помощью атомно-силового микроскопа. Эти крупные научные достижения откроют новые возможности для исследования процессов переноса электрического заряда через молекулы или молекулярные сети. Понимание распределения зарядов в молекулах и молекулярных сетях чрезвычайно важно для создания более миниатюрных, быстрых и энергетически эффективных вычислительных компонентов, чем современные процессоры и модули памяти. Эти компоненты смогут в один прекрасный день внести свой значимый вклад в практическую реализацию глобальной мечты IBM по созданию разумной планеты, помогая делать физический мир более технически оснащенным и взаимосвязанным.

Согласно сообщению, опубликованному в номере журнала "Science" от 28 августа, ученые из исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе (*IBM Zirich Research Laboratory*) Лео Гросс (*Leo Gross*), Фабиан Мон (*Fabiahn Mohn*), Николай Молл (Nikolaj Moll) и Герхард Мейер (*Gerhard Meyer*) совместно со своим коллегой из голландского университета в Утрехте (Utrecht University) Питером Лильджеротом (Peter Liljroth), применив атомно-силовой микроскоп в среде сверхвысокого вакуума при очень низкой температуре (-268 °C или -451°F), получили изображение химической структуры отдельных молекул органического вещества под названием пентацен (pentacene). Благодаря своему AFM-микроскопу ученым IBM первыми в мире удалось взглянуть сквозь электронное облако и увидеть атомный "каркас" отдельной молекулы. Этот эффект, хоть и не являясь прямой технической аналогией, напоминает рентгеновское излучение, которое, проходя сквозь мягкие органические ткани, формирует четкие изображения костей.

### Щуп, который позволил "спуститься" до нужного масштаба

Метод AFM использует тончайшую металлическую иглу щупа для измерения сверхмалых сил, действующих между зондом и образцом — в данном случае между иглой щупа и молекулой — для формирования изображения. В нынешних экспериментах в качестве исследуемой молекулы применялся пентацен. Продолговатая органическая молекула пентацена состоит из 22 атомов углерода и 14 атомов водорода. Длина молекулы пентацена составляет всего 1,4 нм, а расстояние между соседними атомами углерода в молекуле — 0,14 нм, что приблизительно в 1 млн раз меньше диаметра песчинки. На полученных экспериментальных изображениях четко видны гексагональные структуры пяти углеродных колец, причем хорошо различимы даже атомы углерода в молекуле. Более того, по изображениям можно установить местоположение в молекуле и легких атомов водорода.

"Ключом к достижению разрешающей способности атомарного уровня стала тончайшая металлическая игла (тоже атомарного размера) у щупа микроскопа, а также высокая стабильность системы", — отметил ученый ІВМ Лео Гросс. Для того чтобы получить изображение химической структуры молекулы методом бесконтактной атомносиловой микроскопии, необходимо работать в непосредственной, максимально возможной близости от исследуемой молекулы. Предельные расстояния, на которых химические взаимодействия вносят существенный вклад в межатомные силы, составляют меньше 1 нм. Для достижения этого масштаба ученым ІВМ нужно было увеличить чувствительность иглы-наконечника щупа и преодолеть главное ограничение — подобно тому, как два магнита притягиваются или отталкиваются при приближении друг к другу, молекулы будут с легкостью смещаться от иглы или, наоборот, притягиваться к игле, когда она будет приближаться к ним на слишком близкое расстояние, что делает невозможным дальнейшие измерения.

"Мы тщательно подготовили наш зонд, чтобы с максимальной осторожностью манипулировать вблизи отдельных атомов и молекул, и наши эксперименты доказали, что оптимальным является щуп с тончайшей иглой атомарного или молекулярного масштаба, который обеспечил высокую контрастность и четкость изображений, полученных с помощью нашей AFM-методики", — добавил Гросс. Игла щупа с наконечником из молекулы оксида углерода (СО) способствовала достижению наилучшего эффекта благодаря возможности позиционирования щупа на расстоянии приблизительно 0,5 нм выше исследуемой молекулы (в вертикальной плоскости) и, действуя как мощное увеличительное стекло, позволила выделить отдельные атомы в составе молекулы пентацена, воспроизводя точную химическую структуру молекулы на атомарном уровне.

Более того, ученым удалось получить полную трехмерную векторную диаграмму сил, действующих в исследуемой молекуле. "Необходимым условием получения полной трехмерной диаграммы сил является состояние высокой механической и тепловой стабильности микроскопа, которое позволяет гарантировать, что положения иглы щупа АРМ-микроскопа и молекулы остаются неизменными в течение более 20 ч исследования образца и накопления данных замеров", — сообщил Фабиан Мои, который работает в исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе над своей кандидатской диссертацией.

Для подтверждения данных, полученных в ходе эксперимента, и лучшего понимания механизма формирования изображений, ученый ІВМ Николай Молл провел теоретические расчеты основных принципов функционирования исследуемой системы. "Вычисления помогли нам понять то, что вызывало противодействие атомов. Оказалось, что источником этого были "силы отталкивания Паули", действовавшие между молекулой оксидом углерода и молекулой пентацена", объяснил Молл. Эти силы отталкивания являются результатом квантово-механического эффекта, известного под названием "принципа запрета Паули", который гласит, что два идентичных электрона не могут приближаться друг к другу на слишком близкое расстояние.

### Достижения IBM в области нанотехнологий

Ученые всегда стремились "визуально контролировать" и манипулировать атомами и молекулами, чтобы расширить человеческие знания и реализовать производственные возможности на нанометровом уровне. IBM является пионером области нанонауки и нанотехнологий, которые родились вместе с разработкой Гердом Биннигом (Gerd Bennig) и Генрихом Рорером (Heinrich Rohrer) сканирующего туннельного микроскопа (STM) в лаборатории IBM Zurich Research Lab в 1981 году. За это изобретение, которое сделало возможным визуализацию отдельных атомов и, позднее, манипуляции с ними, Герд Бинниг и Генрих Рорер получили в 1986 году Нобелевскую премию по физике. Атомно-силовой микроскоп (АРМ), "потомок" сканирующего туннельного микроскопа STM, был разработан Биннигом в том же 1986 году. Микроскоп STM широко признан в мире как инструмент, открывший дорогу в наномир. В 2011 году на территории научного центра IBM Research в Цюрихе будет открыта новая исследовательская

лаборатория мирового класса под названием Nanoscale Exploratory Research Laboratory, деятельность которой будет охватывать как фундаментальные исследования, так и прикладные разработки в области нанотехнологий. Эта инициатива станет частью стратегического научного партнерства IBM и Федеральной политехнической школы Цюриха (ETH Zurich), одного из ведущих технических университетов Европы.

Научная статья, озаглавленная "The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy" ("Изображение химической структуры молекулы, полученное с помощью метода атомно-силовой микроскопии"), подготовленная группой авторов в составе Л. Гросса (L. Gross), Ф. Мона (F. Mohn), Н. Молла (N. Moll), П. Лильджерота (P. Liljeroth) и Г. Мейера (G. Meyer), была опубликована в журнале "Science", вып./том 325, № 5944, с. 1110—1114 (28 августа 2009 года).

Иллюстрации доступны по адресу: http:// www.flickr.com/photos/ibm\_research\_zurich/sets/721 57622092395070/detail/



# УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2009 Г.

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- Алексенко А. Г., Галицын А. А. Российская электроника: новая технология радиосвязи. № 10.
- Красников Г. Я., Зайцев Н. А. Наноэлектроника: состояние, проблемы и перспективы развития. № 1.
- **Ломоносов Д. Б.** Состояние работ по организационному и правовому обеспечению системы контроля безопасности наноиндустрии. № 6.
- **Негуляев Г. А., Ненахов Г. С.** Нанотехнологии: публиковать, сохранять в тайне или патентовать? № 2.
- Окрепилов В. В. Качество в нанотехнологиях: роль метрологии и стандартизации. № 7.
- Раткин Л. С. Российский нанокомплекс как самодостаточная воспроизводящая система взаимоувязанных технологий. № 4.

### НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Адамов Д. Ю., Адамов Ю. Ф., Горшкова Н. М. Нанопроводники для наноэлектроники. № 10.
- Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Горшков К. В., Данькин Д. А. Использование метода диэлектрофореза при формировании интегральных структур на основе углеродных нанотрубок. № 2.
- Булярский С. В., Басаев А. С. Адсорбция атомов и молекул углеродными нанотрубками. № 12.
- Волобуев А. Н., Скворцов А. В. Распределение электронов в нанопленках металлов при взаимодействии с электромагнитным излучением. № 3.
- Гаврилов С. А., Герасименко Н. Н., Рыгалин Б. Н., Тимошенков С. П. Наноинженерия — воплощение нанотехнологии в реальной продукции. № 12.
- **Глухова О. Е.** Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия. № 1.
- Заблоцкий А. В., Мелентьев П. Н., Шешин Е. П., Батурин А. С., Балыкин В. И., Коростылев Е. В., Лапшин Д. А., Кузин А. А. Применение виртуального растрового электронного микроскопа для определения диаметра проецирующей микролинзы атомного нанолитографа. № 11.
- Колешко В. М., Дейнак Д. А., Чашинский А. С., Хмурович Н. В. Проектирование электронного носа на основе нанотрубок и ДНК. № 9.
- Куковицкий Е. Ф., Шустов В. А., Львов С. Г., Осин Ю. Н., Мусатов А. Л., Израэльянц К. Р., Ормонт А. Б. Углеродные нанотрубные автоэмиттеры с большой плотностью эмиссионного тока: синтез и эмиссионные характеристики. № 10.
- **Лугин А. Н.** Наноразмерные эффекты пространственной неоднородности распределения тока и мощности рассеяния в тонкопленочном контакте. № 1.
- Маркелов А. С., Трушин В. Н., Чупрунов Е. В. Особенности формирования контраста рентгеновских изображений при дифракции рентгеновских лучей от поверхности кристаллов, имеющих колончатую структуру. № 1.
- Миронов В. Л., Ермолаева О. Л. Оптимизация параметров зондов магнитно-силового микроскопа для исследова-

ния массивов сверхмалых ферромагнитных наночастиц: анализ амплитуды фазового контраста. № 6.

- Панфилов Ю. В. Состояние исследований и разработок в области нанотехнологии в Северной Европе (аналитический обзор). № 5.
- **Поляков В. В.** Метод компенсации паразитной емкости в сканирующей емкостной микроскопии. № 9.
- Потапов А. А. Атом: ключ к созданию основ нанотехнологии. № 1.
- Потапов А. А. Стратегия становления нанотехнологии. № 6.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. VII. Структуры на квантовых проволоках. № 7, 8.
- Абрамов И. И., Гончаренко И. А., Коломейцева Н. В. Моделирование резонансно-туннельных диодов на основе GaAs/AlAs с использованием комбинированной двухзонной модели. № 3.
- Акопьян В. А., Панич А. А., Рожков Е. В., Шевцов С. Н. Измерительно-информационный комплекс для моделирования и демпфирования колебаний элементов летательных аппаратов. № 11.
- Гуреев А. В., Воронин С. Е. Метод формирования треугольных импульсов для сверхширокополосных беспроводных систем. №11.
- **Егоров В. В.** Рассеяние волн на границе раздела двух сред. № 9.
- **Егоров В. В.** Аналитическое решение задачи рассеяния электромагнитной волны от статистически неровной в среднем плоской поверхности. № 10.
- Заблоцкий А. В., Батурин А. С., Шешин Е. П., Бормашов В. С., Нагирный В. П., Коростылев Е. В. Компьютерное моделирование средств измерений в нанометрологии. № 8.
- **Лисов О. И., Махалов А. А.** Влияние геометрии кэша на его производительность. №5.
- **Любимский В. М.** Изгиб длинной прямоугольной многослойной пластинки при изменении температуры и равномерном давлении. № 3.
- Мальцев П. П., Мельников А. А., Мельников О. А., Станкевич Ю. А. Математическое моделирование тепловых режимов микродвигателей на основе многослойных волокнистых микроструктур. № 3.
- Огородникова О. М., Панин О. А. Компьютерное исследование компонентов микросистемной техники. № 5.
- **Печерская Е. А.** Классификационные модели фазового состояния сегнетоэлектриков. № 6.
- Пономарев А. Н., Юдович М. Е., Груздев М. В., Юдович В. М. Взаимодействие электрического поля с неметаллическими наночастицами. Часть І. Теоретическая оценка топологического фактора. № 7.
- Резнев А. А., Пустовалов А. А., Максимов Е. М., Передерий А. Н., Петренко Н. С. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никеля-63. № 3.
- Тарнавский Г. А., Анищик В. С. Решатели процессорной системы программного комплекса NanoMod. № 4.

### МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Агасиев А. А., Магеррамов Э. М., Джаббаров Дж.Г., Мамедов М. З. Тепловое расширение твердого тела. № 2.

- Александров П. А., Демаков К. Д., Шемардов С. Г., Кузнецов Ю. Ю. Использование имплантации ионов водорода и последующего высокотемпературного отжига для уменьшения дефектности эпитаксиального кремния на сапфире. № 9.
- Астахов М. В., Родин А. О., Селезнев В. В., Пигузов М. Ю. Свойства деформированных порошков неорганических сцинтилляторов. № 9.
- Басаев А. С., Сауров А. Н., Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Добрего К. В., Резнев А. А. О горении микро- и наноструктурированных порошков кремния. № 12.
- Биленко Д. И., Белобровая О. Я., Галушка В. В., Жаркова Э. А., Мысенко И. Б., Терин Д. В., Хасина Е. И. Влияние адсорбции на емкостные свойства нанопористого кремния. № 10.
- Ветров С. И., Горохов В. С., Скворцов А. В., Чмырь Д. А., Скворцова Д. А. Системный подход к проектированию распределенных нанотехнологических производственных систем. № 11.
- Волобуев А. Н., Скворцов А. В. Взаимодействие фотонов высоких энергий со слабо связными электронами на нано- и микроуровнях. № 7.
- Дайнеко С. В., Чистяков А. А., Тедорадзе М. Г. Многослойные структуры на основе органических полупроводников и наночастиц CdSe и CdSe/ZnS. Фотовольтаические и люминесцентные свойства. № 8.
- Джангуразов Б. Ж., Козлов Г. В., Микитаев А. К. Мультифрактальная трактовка процессов сорбции для нанокомпозитов полиимид/органоглина. № 10.
- Еремкин В. В., Шах-Назарьян Н. А., Смотраков В. Г., Панич А. А., Шевцова С. И. Особенности получения электрострикционной керамики для нанопозиционеров. № 10.
- Каменцев К. Е., Остащенко А. Ю., Фетисов Л. Ю. Влияние проводимости на частотные характеристики магнитоэлектрического напряжения в многослойной пленочной структуре феррит—пьезоэлектрик. № 4.
- Ковалевский А. А., Строгова А. С., Плякин Д. В., Борисевич В. М. Исследование самоорганизации высокоупорядоченных нанокластеров германия при осаждении пленок поликристаллического кремния, легированного германием. № 4.
- Кондрашин А. А., Слепцов В. В., Лямин А. Н. Формирование цветного изображения органическими светодиодами. № 11.
- Кузнецов М. А., Лучинин В. В., Савенко А. Ю. Физикотехнологические основы применения наноразмерной ионно-лучевой технологии при создании изделий микро- и наносистемной техники. № 8.
- Мустафаев Г. А., Мустафаев А. Г. Разработка процесса формирования глубокой изоляции структур кремний на изоляторе. № 1.
- Мятиев А. А., Рязанцев С. Н., Кречетов И. С. Нанесение диэлектрических нанопленок на пористую поверхность анодной конденсаторной фольги. № 3.
- Обижаев Д. Ю., Жукова С. А., Бабаевский П. Г., Четверов Ю. С. Свойства и структура нанотолщинных слоев нитрида кремния, формируемых на поверхности полиимида низкотемпературным плазмохимическим синтезом. № 9.
- Рехвиашвили С. Ш., Шомахов З. В., Кармоков А. М. Акустическая эмиссия при взаимодействии зонда с поверхностью металлов. № 4.
- Ринкевич А. Б., Устинов В. В., Самойлович М. И., Клещева С. М., Кузнецов Е. А. Магнитный резонанс в опаловых матрицах с 3D-структурой, образованной

наночастицами никель-цинкового и марганец-цинкового феррита. № 1.

- **Смолин В. К.** Формирование остриев на металлических стержнях анодным растворением. № 10.
- Тополов В. Ю., Глушанин С. В., Панич А. Е. Корреляция между гидростатическими параметрами композита на основе монодоменного кристалла 0,67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 0,33PbTiO<sub>3</sub>. № 6.
- Тополов В. Ю., Панич А. Е. Пьезоэлектрический гидростатический отклик композитов типа 1-3 "кристалл релаксора-сегнетоэлектрика — полимерная матрица с варьируемыми упругими свойствами". № 3.
- Чащухин В. Г. Сухой адгезионный материал для схватов в микроробототехнике. № 2.
- Чебанова Е. В, Кабиров Ю. В., Куприна Ю. А., Куприянов М. Ф. Эффекты неоднородности структурных состояний ВаТіО<sub>3</sub> и РbTiO<sub>3</sub>. № 9.
- Шиляев П. А., Павлов Д. А., Коротков Е. В., Треушников М. В., Кривулин Н. О. Исследование упругих и фрикционных свойств субмикронных слоев кремния на сапфире. № 1.
- Штенников В. Н. Проблемы минимизации времени контактной и лазерной пайки. № 2.
- Штенников В. Н. К вопросу развития научного направления по пайке электронных приборов. № 3.
- Штенников В. Н. Оценка времени и температуры пайки электронных приборов. № 5.
- Штенников В. Н. Международные стандарты IPC о паяльных стержнях из стали. № 10.

### ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- **Агафонов В. М., Бугаев А. С., Орел А. А.** Нелинейные явления в молекулярно-электронной ячейке планарного типа. № 5.
- Адамов Д. Ю., Матвеенко О. С. Элементная база нанометровых КМОП-микросхем. № 1.
- Александров П. А., Баранова Е. К., Баранова И. В., Бударагин В. В., Литвинов В. Л. Действие излучения на схемы памяти с фазовым изменением на халькогенидных стеклах. № 10.
- Алексенко А. Г. Микро- и наносистемы беспроводной электроники. № 9.
- Амеличев В. В., Буданов В. М., Гусев Д. В., Соколов М. Э., Суханов В. С., Тихонов Р. Д. Разработка и создание опытных образцов искусственных тактильных механорецепторов для эндоскопии. № 2.
- Анцев Г. В., Богословский С. В., Сапожников Г. А. Бесконтактные помехоустойчивые датчики на поверхностных акустических волнах. № 8.
- Афонин С. М. Гармоническая линеаризация гистерезисных характеристик пьезоактюатора нано- и микроперемещений. № 3.
- Барулина М. А., Джашитов В. Э., Панкратов В. М. Миниатюрный датчик давления для мониторинга и диагностики ракетно-космической техники в условиях механических и тепловых воздействий. № 6.
- Белкин М. Е. Исследование эффективности применения полупроводникового лазерного излучателя для передачи сверхвысокоскоростного цифрового сигнала. № 9.
- Белкин М. Е., Белкин Л. М. Исследование эффективности применения полупроводникового лазерного излучателя для передачи многоканального аналогового сигнала СВЧ диапазона. № 11.
- Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е. Тонкопленочные тензорезисторные микроэлектромеханические системы

с идентичными тензоэлементами и мембранами, имеющими жесткий центр. № 11.

- Белозубов Е. М., Белозубова Н. Е., Васильев В. А. Тонкопленочные микроэлектромеханические системы и датчики на их основе. № 2.
- Белозубое Е. М., Белозубова Н. Е., Васильев В. А. Тонкопленочные тензорезисторные микроэлектромеханические системы с идентичными тензоэлементами. № 10.
- **Вавилов В. Д., Глазков О. Н.** Робастное управление маятником микросистемного акселерометра. № 3.
- Власенко В. А., Ефимов А. Г., Ильичев Э. А., Немировский В. Э., Полторацкий Э. А., Горячев А. В., Попков А. Ф., Фролова Г. В., Шупегин М. Л. Микроэлектромеханические коммутаторы для радиочастотных устройств. № 10.
- Годовицын И. В., Сайкин Д. А., Федоров Р. А., Амеличев В. В., Мальцев П. П. Расчет параметров тестовой структуры МЭМС-акселерометра, изготовленного с использованием КНИ-пластин. № 12.
- **Горнев Е. С.** Датчики становятся меньше, функциональнее и умнее. № 5.
- Гуляев Ю. В., Лобанов Б. С., Митягин А. Ю., Фесенко М. В., Хлопов Б. В. Прибор для уничтожения информации с флеш-носителей. № 11.
- Дюжев Н. А., Поправкин А. Н., Шкуропат И. Г., Шокин А. Н., Попков А. Ф. Универсальный термочувствительный элемент для датчиков газового потока. № 2.
- **Егоров В. В.** Влияние микронеровностей поверхности на характеристики изображений в оптических прецизионных измерителях. Скалярное приближение. Часть I. № 3, 4.
- **Карташев В. А.** Исследование автономных подвижных микросистем методом подобия. № 4.
- **Лабунов В. А., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е. Л., Новицкий А. Н., Басаев А. С., Мюллер Г., Прияткин Н. С.** Полевые эмиссионные катоды на основе структурированных в форме меандра массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. № 12.
- Максимов Е. М. К вопросу о чувствительности многослойного тонкопленочного магниторезистивного датчика. № 12.
- Малютин Д. М., Малютина М. Д. Микромеханический акселерометр прямого преобразования. № 4.
- Невешкин А. А., Ревзин Б. А., Горин Д. А., Ященок А. М., Климов Б. Н., Кумаков А. В., Кумаков Ю. А. Применение автоматизированной установки на базе характериографа "Эрбий-7107" для исследования электрофизических свойств МДП-структур, содержащих наноразмерные пленки Ленгмюра — Блоджетт. № 7.
- Образцов Р. М. Разработка и анализ упругих подвесов для чувствительного элемента малогабаритного пьезоэлектрического биморфного вибрационного гироскопа. № 2.
- **Обухов И. А.** Особенности функционирования квантовых приборов. № 7.
- Просянюк В. В., Сигейкин Г. И., Суворов И. С., Колединский Г. М. Миниатюрные резервные средства автоматики на основе высокотемпературных гальванических элементов. № 5.
- Романько В. А. Перспективы создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энер-

гии из нанопорошков полупроводниковых материалов. № 8.

- Спирин В. Г. Анализ технологических погрешностей сопротивления тонкопленочного резистора. № 9.
- **Туркин И. А.** Эффекты отражения от краев экранирующих шин в однонаправленных ВШП фильтров на ПАВ. № 2.

### ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Алфимов С. М. О введении стандартов по микросистемной технике. №11.
- Возможности микроэлектромеханических систем. № 1.
- **Иванников Д. И.** Применение теории распознавания образов при конструировании химических мембран. № 11.
- Серохвостов С. В. Пути и технологии миниатюризации микролетательных аппаратов. № 8.
- Соболев В. С., Косцов Э. Г., Щербаченко А. М., Уткин Е. Н., Харин А. М. Микровибрации конструкций капитальных строений как источник возобновляемой энергии для МЭМС-генераторов. № 1.
- Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Авдеев К. С. Применение полупроводникового лазерного автодина с модуляцией длины волны излучения для определения расстояния до объекта. № 2.
- Яшин К. Д., Осипович В. С., Меденко П. В., Логин В. М. Микросистемная техника для космических аппаратов. № 4.

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

- **Гребенников Е. П., Самойлович М. И., Орловский Ю. В.** Бактериородопсин в опаловых матрицах. № 6.
- **Ерофеев А. С., Яминский И. В.** Кантилеверные биохимические анализаторы. № 9.
- Колобов Ю. Р., Дручинина О. А., Иванов М. Б., Сирота В. В., Лазебная М. А., Храмов Г. В., Трусова Я. В., Сергеева Н. С., Свиридова И. К. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования. № 2.
- Раткин Л. С. Проблемы применения микро- и наносистемной техники в бионаноскопии. № 5.

### НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Новости нано- и микросистемной техники. № 4—9.

- Подконтрольная молекула. № 10.
- Раткин Л. С. На пути к шестому технологическому укладу наноиндустриальному. № 10.

### ИНФОРМАЦИЯ

- **Информация.** № 5, 6, 12.
- **Итоги** 5-й конференции "Практические аспекты разработки отечественных СБИС типа "система на кристалле". № 7.
- Представляем новые книги. № 2.
- Раткин Л. С. Итоги Общего собрания Российской академии наук. № 1.
- Система добровольной сертификации "НАНОСЕРТИ-ФИКА". № 7.
- Совещание ректоров и руководителей НОЦ вузов. № 9.

# CONTENTS

Keywords: nanoengineering, nanomaterials, nanotechnology

Theoretical models are approved on an example of physical and chemical adsorption of hydrogen, and physical adsorption of oxygen. The data on parameters atom witch an adsorb, described in the scientific literature is cited. **Keywords:** carbon nanotubes, adsorption, thermodynamic of adsorption, isothermal line of adsorption, kinetic of adsorption.

Keywords: micro- and nanostructured powders of silicon, dynamics of burning, microexplosion.

Labunov V. A., Shulitsku B. G., Prudnikova E. L., Novitsky A. N., Basaev A. S., Müller G., Priyatkin N. S. *Field Emission Cathodes on the Basis of Structured Meander-Shape Vertically Alligned Carbon Nanotubes* . . . . . 30 The construction of field emission cathodes (FEC) which consists of  $Si/SiO_2/Ti$  substrate and active element of structured in the form of meander arrays of carbon nanotubes (CNTs) is developed and investigated. The structuring of the CNT arrays synthesized by the injection CVD method was ensured by means of their selective growth on the  $SiO_2/Ti$  surface. The developed FECs are characterized by the low threshold field strength, high integral field emission current, but possess insufficient emission homogeneity. The obtained results are used for further optimization of the FECs construction.

Keywords: field emission, carbon nanotubes, growth selectivity, field-emission cathode, CVD method.

Keywords: magnetoresistive, magnetic field, sensor, sensitivity, electronics.

### 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(499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru; http://www.microsystems.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@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 Г. Д. Назарьева

Сдано в набор 20.10.2009. Подписано в печать 16.11.2009. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,86. Уч.-изд. л. 8,23. Заказ 997. Цена договорная

Отпечатано в ООО "Подольская Периодика", 142110, Московская обл., г. Подольск, ул. Кирова, 15

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 12, 2009 -