# TAIO- & MYKPOGYGIEMHAA

# 

Издается с 1999 г.

#### 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

СОЛЕРЖАНИЕ

**Главный редактор** Мальцев П. П.

| Зам. | гл. | редактора |
|------|-----|-----------|
| Лучи | нин | B. B.     |

#### Редакционный совет:

Аристов В. В. Асеев А. Л. Волчихин В. И. Гапонов С. В. Захаревич В. Г. Каляев И. А. Квардаков В. В. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Нарайкин О. С. Никитов С. А. Сауров А. Н. Серебряников С. В. Сигов А. С. Стриханов М. Н. Чаплыгин Ю. А. Шахнов В. А. Шевченко В. Я

#### Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. П. Астахов М. В. Быков В. А. Горнев Е. С. Градецкий В. Г. Гурович Б. А. 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. 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:

учредитель: Издательство "Новые технологии"

| НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ   |
|---|
| Дайнеко С. В., Артемьев М. В., Набиев И. Р., Тедорадзе М. Г., Чистяков А. А.<br>Солнечные ячейки на основе гибридных гетероструктур из органических   |
| полупроводников и квантовых точек. Коростелев В. Ф., Хромова Л. П., Большаков А. Е. Формирование наноструктуры, армированной квазикристаллическими фазами, в целях улучшения физико-  |
| механических свойств сплава В96Ц  |
|   |
| Деспотули А. Л., Андреева А. В. Модель, метод и формализм нового подхода к<br>описанию процессов ионного транспорта на блокирующих гетеропереходах твердый<br>электролит/электронный проводник.   |
| Гридчин В. А., Лобач О. В. Калибровка термопар сенсора плотности теплового потока. 2  |
| МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ  |
| Абросимова Н. Д., Смолин В. К. Повышение информативности эллипсометрических измерений параметров гетероструктур "кремний-на-диэлектрике"  |
| СИСТЕМЫ НА КРИСТАЛЛЕ  |
| Мальцев П. П., Лисицкий А. П., Павлов А. Ю., Щаврук Н. В., Побойкина Н. В.,<br>Хачатрян В. Д. Возможности формирования МЭМС-варакторов с электро-<br>статическим управлением в GaAs-технологии  |
| МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА   |
| Глухова О. Е., Кириллова И. В., Маслякова Г. Н., Коссович Е. Л., Заярский Д. А.,<br>Фадеев А. А. Применение атомной силовой микроскопии в исследованиях   |
| взаимодействия липопротеидов с интимой артерий  |
| ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ   |
| Усянов Л. А., Скоипаль А. В., Кашавнев Е. О., Калинкин М. Ю. Определение  |
| амплитуды нановибраций с помощью полупроводникового лазерного автодина с<br>учетом внешней оптической обратной связи  |
| Симаков В. В., Борошилов А. С., Галушка Б. Б., Греосников А. И., Синев И. Б.,<br>Смирнов А. В., Сякина С. Д., Кисин В. В. Распознавание запахов дыма на основе  |
| анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы         4           Contents.         5   |
| Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся<br>в свободном доступе на сайтах журнала (http://novtex.ru/nmst/, http://www.microsystems.ru) и<br>научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых<br>статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 г. в разделе "АРХИВ". |
| ПОЛПИСКА: Адрес для переписки:  |
| по каталогу Роспечати (индекс 79493);<br>по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)<br>в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)  |

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2012

# *ФL*анотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 538.9

С. В. Дайнеко<sup>1</sup>, мл. науч. сотр., e-mail: s.daineko@gmail.com, M. В. Артемьев<sup>1</sup>, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., И. Р. Набиев<sup>1,2</sup>, д-р хим. наук, зав. лаб., M. Г. Тедорадзе<sup>3</sup>, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., A. А. Чистяков<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф., <sup>1</sup> Лаборатория нано-биоинженерии, HИЯУ МИФИ <sup>2</sup> Европейская технологическая платформа "Полупроводниковые Нанокристаллы", Институт молекулярной медицины, Тринити Колледж Дублина, Ирландия <sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва

#### СОЛНЕЧНЫЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

#### Поступила в редакцию 16.04.2012

Полупроводниковые квантовые точки (KT) характеризуются высоким коэффициентом экстинкции, зависимым от размера наночастиц, и дают высокий квантовый выход заряда. КТ имеют высокий коэффициент переноса заряда в органический полупроводник.

Описаны разработанные гибридные материалы на основе органического полупроводника полиимида (PI) или поли-(2-метокси-5(2'-этил-гексилокси)-1,4-фениленвинелен) (MEH—PPV) и KT CdSe. Эффективность фотовольтаического преобразования оптимизированных структур PI—KT приближается к лучшим структурам на основе MEH—PPV. Включение KT в MEH—PPV приводит к дополнительному увеличению фотоэффективности этой системы на 50 %, что открывает новые возможности разработки структур на основе неорганических/органических гибридных материалов со значительно улучшенными фотоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: гибридные материалы, нанокристаллы, фотовольтаика, фотолюминесценция, органический полупроводник, солнечная ячейка

#### Введение

Интерес к полупроводниковым наночастицам CdSe и CdSe/ZnS обусловлен в первую очередь сильной зависимостью их оптических свойств (спектров поглощения и люминесценции) от размера. Управляя размером наночастиц, можно получать

структуры, спектры люминесценции которых перекрывают весь видимый диапазон. Вместе с тем, современные методы коллоидной химии позволяют синтезировать ансамбли нанокристаллов с разбросом по размерам, не превышающим 5 %, что обусловливает малую спектральную ширину полос их люминесценции [1, 2].

В последнее время много внимания уделяется исследованию возможностей интеграции наночастиц в новые композитные материалы для таких оптоэлектронных приборов, как светодиоды и фотовольтаические элементы. Было показано, что наночастицы, внедренные в матрицы различных материалов, сохраняют большинство своих свойств, определяемых эффектом размерного квантования [3], что делает разработку нанокомпозитных структур на основе органических полупроводников и наночастиц перспективным направлением в области новых материалов для оптоэлектроники. Кроме того, органические полупроводники дешевы и технологичны, что позволяет получать относительно недорогие гибридные наноорганические материалы для решения важной задачи преобразования солнечного излучения в электрическую энергию.

Для эффективной работы органического фотоэлемента требуется использование двух — донорного и акцепторного — материалов [4]. При этом область спектральной чувствительности полимерных солнечных фотоэлементов (СФЭ) может быть существенно расширена путем подбора акцепторного компонента с сильным поглощением в той спектральной области излучения Солнца, которая перекрывается с оптической щелью сопряженного полимера. Именно таким компонентом и могут выступать неорганические наночастицы. Изменяя размер наночастиц, можно подобрать электронные состояния и энергии граничных орбиталей для обеспечения эффективного поглощения в области запрещенной зоны полимера и разделения зарядов, что сильно улучшает фотоэлектронные характеристики гибридных наноорганических материалов [5, 6].

Для одновременного получения наноструктурированных поверхностей раздела и усиления фотогенерации носителей в последнее время используют гетероструктуры, включающие нанокристаллы типов CdSe и CdSe/ZnS [6, 7]. Такие гетероструктуры могут представлять собой органические полупроводники с распределенными в них нанокристаллами CdSe, а также сэндвичевые структуры, полностью состоящие из пленок полупроводниковых нанокристаллов [7]. Сравнительная простота изготовления пленок нанокристаллов и отработанные технологии создания структур на основе органических полупроводников позволяют получать недорогие фотовольтаические элементы с эффективностью преобразования энергии, достигающей 4 % [8]. Вообще полупроводниковые наночастицы перспективны для солнечных фотоэлементов, так как за счет так называемого эффекта размножения экситонов [9] они позволяют преодолеть 30 %-ный предел КПД Шокли—Куиссе для однокаскадных фотоэлементов [10].

При создании солнечных ячеек с достаточно высокой эффективностью преобразования необходимо уделять большое внимание правильному выбору составляющих нанокомпонентов гетероструктуры. При этом основное значение имеет правильный выбор пары «квантовая точка — органический полупроводник». Макромолекулы полупроводника должны способствовать диссоциации экситона, образовавшегося в квантовой точке при поглощении кванта света, и обеспечивать эффективный перенос заряда (электрона или дырки) с квантовой точки на молекулу органического полупроводника. Наиболее перспективными органическими полупроводниками для работы с квантовыми точками типа CdSe являются полифениленвенилены (MEH-PPV) и политиофены (РЗНТ) [11-14]. Однако большой интерес представляют полупроводники полиимидного типа, поскольку они являются термостабильными и устойчивыми к окислению, что может значительно упростить технологию создания наногибридных фотовольтаических структур.

В настоящей работе для создания фотовольтаического элемента, основанного на гибридных наноорганических гетероструктурах, был впервые использован полупроводник полиимидного типа (PI). Нами была сконструирована фотоячейка, в которой ITO-электрод был покрыт слоем Си-фталоцианина (20...40 нм) и слоем нанокристаллов CdSe (100 нм), интегрированных в органический полупроводник—полиимид.

После оптимизации фотоэффективность такой гибридной структуры оказалась близкой к наилучшим известным системам, основанным на органических полупроводниках типа MEH—PPV. Мы также показали, что внедрение нанокристаллов CdSe в органический полупроводник MEH— PPV приводит к увеличению фотоэффективности этой системы на 50 %, что открывает новые возможности для разработки наноорганических гибридных систем с улучшенными фотовольтаичными свойствами.

### Методика эксперимента и образцы

В работе были использованы наночастицы CdSe, поверхность которых была покрыта молекулами триоктилфосфиноксида (ТОРО) в процессе их синтеза из металлорганических соединений методами коллоидной химии [15]. Известно, что поверхностно-активные молекулы (ПАВ) ТОРО существенно снижают эффективность пространственного переноса носителей с квантовых точек на органический полупроводник [16]. Поэтому для формирования нанокомпозитов использовали нанокристаллы, тщательно очищенные от ТОРО. Очистку нанокристаллов от избытка ПАВ проводили по следующей методике. Исходные наночастицы, содержащие ПАВ, растворяли в 200 мкл хлороформа. После растворения наночастиц в раствор добавляли 800 мкл метанола, что приводило к выпадению частиц в осадок из-за потери ими поверхностно-активных молекул. Для отделения поверхностно-активных молекул, находящихся в растворе, от наночастиц, выпавших в осалок, раствор полвергали центрифугированию с частотой 10 000 мин<sup>-1</sup> в течение 5 мин. Далее раствор с ТОРО удаляли, после чего цикл очистки повторялся. Число циклов очистки определялось экспериментально (2-3 цикла), так чтобы наночастицы можно было еще растворить после их осаждения. Таким образом, после нескольких циклов очистки нанокристаллов получали раствор наночастиц, свободный от присутствия ТОРО на их поверхности.

Для введения нанокристаллов в матрицы органических полупроводников использовали следующую методику. Очищенные от ПАВ по вышеописанной методике и осажденные наночастицы растворяли в тетрахлорэтане, содержащем молекулы органического полупроводника. Для лучшего перемешивания наночастиц и органического полупроводника растворы обрабатывались ультразвуком. При этом концентрация органического полупроводника в растворе для получения однородных матриц одинаковой толщины составляла несколько миллиграмм на 1 мл и подбиралась экспериментально.

Сам раствор молекул органического полупроводника готовили заранее, так как для их полного рас-



Рис. 1. Структура органического полупроводника, молекулы полиимида (*a*) и МЕН— PPV (*б*), схемы фотовольтаической ячейки (*s*), состоящей из ITO, тонкого слоя фталоцианина меди (CuPc), слоя полиимида (PI), допированного нанокристаллами CdSe, напыленного слоя алюминия, и энергетических уровней (*z*)

творения требовалось несколько суток. В качестве основного органического полупроводника использовался органический полупроводник полиимидного типа (PI), структурная формула которого приведена на рис. 1, *а*. Кроме того, проводились исследования с poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4phenylene-vinylene] (MEH—PPV), его структурная формула изображена на рис. 1, *б*.

Далее полученные растворы, содержащие очищенные наночастицы и молекулы органического полупроводника, осаждали на стеклянные подложки со слоем ITO (прозрачный электрод) либо на слой фталоцианина меди (CuPc). Растворы наносили на вращающуюся подложку с частотой вращения 1000 мин<sup>-1</sup>. Слой Си-фталоцианина толщиной 20...40 нм методом вакуумного напыления предварительно формировался на поверхности ITO. В процессе осаждения слоя органического полупроводника растворитель испарялся, происходили полимеризация и формирование полимерной матрицы толщиной порядка 100 нм, содержащей квантовые точки. На поверхность структуры напыляли внешний электрод — слой алюминия. На рис. 1, в и 1, г приведены схемы фотовольтаической ячейки и энергетических уровней.

Отметим, что на эффективность работы фотовольтаической ячейки большое влияние оказывает качество поверхности электродов. Например, рельеф нижнего электрода (ITO) определяет рельеф примыкающего к нему органического слоя, формируя интерфейс, определяющий эффективность эмиссии дырок. Перед нанесением активных слоев проводилась обработка электродов в кислородной плазме с последующим контролем поверхности с помощью атомно-силового микроскопа (ACM). На рис. 2 (см. третью сторону обложки) приведены ACM-изображения ITO и их профиль до и после обработки в кислородной плазме.

Видно, что при обработке в кислородной плазме происходит уменьшение шероховатости поверхности ITO. Для контроля эмиссионных характеристик обработанных электродов проводились измерения вольт-амперных характеристик давно отработанных однослойных структур на основе органического полупроводника MEH—PPV. В таблице приведены значения тока короткого замыкания ( $I_{\rm K3}$ ) и напряжение холостого хода ( $V_{\rm XX}$ ) структуры ITO/MEH—PPV/Al. Видно, что обработка поверхности ITO приводит к увеличению тока короткого замыкания и напряжения холостого хода на образце.

Для исследования фотовольтаического эффекта использовали некогерентное излучение со спект-

| Фотовольтаическая ячейка              | <i>I</i> <sub>к3</sub> , мкА | V <sub>xx</sub> , B |
|---------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| ITO/MEH-PPV/Al                        | 0,38                         | 0,5                 |
| ITO/MEH-PPV/Al                        | 0,48                         | 1,1                 |
| ПО, обработанный в кислородной плазме |                              |                     |

ром, близким к спектру солнечного излучения и плотностью мощности 10 мВт/см<sup>2</sup>.

Разработанная ячейка ITO/CuPc/PI:CdSe/Al сравнивалась с одной из наилучших в настоящее время фотовольтаических систем, основанных на органическом полупроводнике типа MEH—PPV.

### Спектры люминесценции в матрицах органических полупроводников

Люминесценция образцов возбуждалась излучением второй и четвертой гармоник неодимового лазера (длины волн 532 и 266 нм соответственно). Исследования спектров люминесценции проводили для органических полупроводников, содержащих различные массовые доли очищенных от ПАВ наночастиц CdSe. Собственно полиимидная матрица прозрачна в видимой и ближней УФ областях спектра. Поэтому для возбуждения ее люминесценции использовалось излучение четвертой гармоники ( $\lambda = 266$  нм).

Основной особенностью разработанных нами нанокомпозитов является резкое падение квантового выхода наночастиц, введенных в полиимидную матрицу. Если в растворах квантовый выход составляет 20...40 %, то в матрицах проводящих полимеров он резко падает и оказывается меньше  $10^{-2}$  %. При этом следует отметить, что в пленках очищенных наночастиц при сильном взаимодействии между ними квантовый выход составляет порядка 1 %, т. е. не падает так сильно. Резкое падение квантового выхода обусловлено переносом электрона или дырки с квантовой точки на молекулу органического полупроводника. Таким образом, квантовый выход люминесценции характеризует эффективность пространственного переноса носителей в нанокомпозите. Отметим также, что люминесценцию со столь низким квантовым выходом удобно возбуждать мощным лазерным излучением, поэтому использование лазера YAG : Nd<sup>3+</sup> (2ω) позволило получать и обрабаты-







Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции, отнесенной к концентрации наночастиц от концентрации наночастиц CdSe в полимерной матрице (*a*), длина волны возбуждающего излучения — 532 нм; зависимость интенсивности люминесценции полиимида, отнесенной к его концентрации, от концентрации наночастиц CdSe (*б*), длина волны возбуждающего излучения — 266 нм

вать люминесцентные сигналы с достаточно высоким значением сигнал/шум. Этому способствует также возбуждение нанокристаллов именно на первый уровень размерного квантования относительно длинноволновым излучением ( $\lambda = 532$  нм), которое вызывало низкий уровень фоновой люминесценции полимерной матрицы (рис. 3). Поскольку спектры люминесценции MEH—PPV перекрываются со спектрами квантовых точек, дальнейшие спектрально-люминесцентные исследования проводились с гибридными нанокомпозитами на основе полиимида.

На рис. 4, а представлена зависимость относительного квантового выхода люминесценции Іфл наночастиц от их концентрации С в матрице полиимидного полупроводника. Квантовый выход люминесценции квантовых точек не меняет своего значения вплоть до концентрации наночастиц ~60 %, а при большей их концентрации резко возрастает. Неожиданное на первый взгляд увеличение квантового выхода при больших концентрациях наночастиц можно объяснить образованием кластеров, очищенных от поверхностно активных молекул наночастиц уже в растворе, из которого формируется нанокомпозит. Результаты по светорассеянию, полученные в условиях нашего эксперимента, подтверждают это утверждение [17]. Квантовый выход люминесценции кластеров близок к квантовому выходу пленок, который, как отмечалось выше, на два порядка превышает квантовый выход наночастиц CdSe в матрице органического полупроводника. Таким образом, кластеризация даже небольшой части наночастиц в матрице органического полупроводника может привести к значительному возрастанию среднего квантового выхода люминесценции нанокристаллов CdSe, в первую очередь, за счет снижения эффективности переноса электронов или дырок с нанокристалла на органический полупроводник.

На рис. 4, б представлена зависимость относительного квантового выхода люминесценшии полиимида от концентрации наночастиц при возбуждении лазерным излучением с длиной волны λ = 266 нм. Квантовый выход также не меняет своего значения вплоть до концентрации наночастиц ~60 %, а при большей концентрации квантовых точек резко падает. Действительно, возбуждение в органическом полупроводнике существует в виде экситонов с характерной длиной свободного пробега порядка 10 нм, для которых квантовые точки являются центрами диссоциации и безызлучательной рекомбинации. Однако когда концентрация наночастиц в матрице органического полупроводника достигает ~60 %, среднее расстояние между квантовыми точками снижается до ~10 нм. Это способствует возрастанию вероятности как диссоциации экситонов, так и их безызлучательной рекомбинации, что проявляется в эксперименте в виде снижения квантового выхода люминесценции. Процессы образования кластеров наночастиц обусловливают повышение эффективности безызлучательных процессов. Отметим также, что при концентрации наночастиц CdSe выше 60 % существенно ухудшаются механические свойства пленок, и это резко затрудняет их использование в разрабатываемых гетероструктурах.

Таким образом, концентрация наночастиц ~60 % для полупроводника типа PI, является оптимальной для использования при разработке фотовольтаической ячейки.

#### Проводимость и фотопреобразование

Для повышения КПД фотовольтаического преобразования перед нанесением активных слоев проводилась обработка электродов в кислородной плазме с последующим контролем поверхности с помощью ACM.

Для разработанной фотовольтаической ячейки ITO/CuPc/PI:CdSe/Al большое значение имеет промежуточный слой фталоцианина меди, играющий определяющую роль в транспорте дырок из слоя полиимидного полупроводника с квантовыми точками на прозрачный электрод. Если в случае MEH—PPV этот слой лишь увеличивает значение тока на ~10 %, то фотовольтаическая ячейка на основе PI без этого слоя просто не работает.

На рис. 5 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) для разработанной ячейки. Для сравнения на этом же графике приведены ВАХ для ячеек на основе MEH—PPV — хорошо известного



Рис. 5. Вольт-амперные характеристики многослойных структур при облучении их светом с плотностью мощности 10 мВт/см<sup>2</sup>, имеющим спектр, близкий к солнечному:

*I* – ITO/CuPc/MEH–PPV:CdSe/Al; *2* – ITO/CuPc/MEH–PPV/Al, ITO/CuPc/MEH–PPV:(CdSe/ZnS)/Al; *3* – ITO/CuPc/PI:CdSe/Al

полимерного фотопроводника для фотовольтаических элементов. Небольшие значения фактора заполнения, как следует из графиков ВАХ на рис. 5, связаны с тем, что в структуре фотовольтаических ячеек отсутствовали буферные слои между электродами и фотоактивным слоем.

Из приведенных зависимостей видно, что ячейка на основе PI по своим фотовольтаическим характеристикам приближается к ячейке на основе МЕН-РРУ. Как следует из рис. 5, введение в MEH-PPV нанокристаллов CdSe/ZnS типа ядро/оболочка не приводит к изменению фотопроводимости, что свидетельствует о том, что оболочка ZnS препятствует переносу заряда. Интересно, что внедрение нанокристаллов CdSe в органический полупроводник MEH—PPV значительно улучшает его фотовольтаические свойства. Таким образом, квантовые точки являются эффективными нанообъектами, позволяющими не только расширить класс органических полупроводников для разработки солнечных ячеек, но существенно улучшить фотовольтаические свойства материалов, давно и с успехом используемых в этой области.

#### Заключение

В настоящей работе нами была сконструирована фотовольтаическая ячейка, в которой ITO электрод был покрыт слоем Cu-фталоцианина (20...40 нм) и слоем нанокристаллов CdSe (100 нм), интегрированных в полимерный фотопроводник — полиимид. Фотоэффективность такой оптимизированной гибридной структуры оказалась близкой к наилучшим известным системам, основанным на органических полупроводниках типа MEH—PPV.

Мы также показали, что внедрение нанокристаллов CdSe в органический полупроводник MEH—PPV, один из самых лучших из известных на сегодняшний день органических полупроводников, используемых в фотовольтаике, приводит к дополнительному увеличению фотоэффективности этой системы на 50 %, что открывает новые возможности разработки наноорганических гибридных систем с существенно улучшенными фотовольтаичными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках Гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (грант 11.G34.31.0050), Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы" (контракты П989 и П624), а также Европейского Сообщества, в рамках проекта NAMDIATREAM Седьмой Рамочной Программы научного сотрудничества (грант № NMP-2009-4.0-3-246479).

#### Список литературы

1. Alivisatos A. P., Gu W. and Larabell C. Quantum dots as cellular probes // Ann. Rev. Biomed. Eng. 2005. Vol. 7. P. 55–76. 2. Alivisatos P. The use of nanocrystals in biological detection //

Nat. Biotech. 2004. Vol. 22. P. 47–52. 3. **Murray C. B., Kagan C. R. and Bawendi M. G.** Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and closepacked nanocrystal assembles // Ann. Rev. Mat. Sci. 2000. Vol. 30. P. 545–610.

4. Tang C. W. Two-layer organic photovoltaic cell // App. Phys. Let. 1986. Vol. 48. P. 183.

5. Mozer A. and Sariciftci N. Conjugated polymer photovoltaic devices and materials // Compt. Rend. Chim. 2006. Vol. 9. P. 568–577.

6. Huynh W. U., Peng X. and Alivisatos A. P. CdSe nanocrystal rods/poly(3-hexylthiophene) composite photovoltaic devices. Adv. Mater. 1999. Vol. 11. P. 923–927.

7. Gur I., Fromer N. A., Geier M. L. and Alivisatos A. P. Airstable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution // Science. 2005. Vol. 310. P. 462–465.

8. Sun B., Marx E. and Greenham N. C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 961–963.

9. Klimov V. I., Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals // Ann. Phys. Chem. 2007. Vol. 58. P. 635–673.

10. **Shockley W. and Queisser H. J.** Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // J. App. Phys. 1961. Vol. 32. P. 510.

11. Kolesnikov V. A., Tedoradze M. G., Chernyad A. Y., Vannikov A. V. and Tsivadze A. Y. Photovoltaic devices based on palladium (II) meso -tetra (benzo-15-crown-5) porphyrinate // Hight Energy Chem. 2007. Vol. 41. P. 103–108.

12. **Xue B.** Vertical stratification and interfacial structure in P3HT : PCBM organic solar cells // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 15797–15805.

13. Zhen L., Guan W., Shang L., Lie M. and Liu G. Organic thin-film transistor memory with gold nanocrystals embedded in polyimide gate dielectric // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41.

14. **Kim S.-S., Jo J., Chun C., Hong J.-C. and Kim D.-Y.** Hybrid solar cells with ordered TiO<sub>2</sub> nanostructures and MEH–PPV // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2007. Vol. 188. P. 364–370.

15. Vorob'ev L. V., Ivchenko E. L., Firsov D. A. and Shalygin V. A. Optical Properties of Nanostructures. St. Petersburg: Nauka, 2001.

16. Greenham N., Peng X. and Alivisatos A. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 17628–17637.

17. Chistykov A. A., Dayneko S. V., Oleinikov V. A. and Zasedatelev A. Photophysical properties of CdSe nanocrystals in the high-power laser beam, NGC2011. Moscow-Zelenograd, Russia, 12–16 September. 2011. 33 p. В. Ф. Коростелев, д-р техн. наук, проф., зав. каф., Владимирский государственный университет (ВГУ),

e-mail: giess300@mail.ru,

**Л. П. Хромова**, канд. техн. наук, президент, НПЦ "ИНОР", г. Королёв, Московской области, **А.Е. Большаков**, аспирант, Владимирский государственный университет

### ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ, АРМИРОВАННОЙ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ, В ЦЕЛЯХ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА В96Ц

#### Поступила в редакцию 25.04.2012

Рассмотрены вопросы взаимодействий атомов и их ассоциаций, инициированных наложением давления до 500 МПа на расплавленный металл при температуре, на 150...200 К превышающей температуру кристаллизации. На основе анализа результатов калориметрических, дилатометрических, рентгеноструктурных и металлографических исследований с использованием данных об измерении механических свойств установлена возможность улучшения упругих свойств сплава В96Ц. Этот результат достигнут благодаря формированию наноструктуры, армированной неравновесными квазикристаллическими фазами.

**Ключевые слова:** неравновесные армирующие фазы, квазикристаллы, улучшение свойств сплава

#### Введение

Развитие нанотехнологий предоставляет новые возможности для разработки сплавов с более высокой удельной прочностью.

В то же время промышленное освоение нанотехнологий может происходить неэффективно вследствие проблем чисто технологического характера. Так, создание композиционных материалов на основе алюминия путем замешивания в расплав наночастиц тугоплавких соединений связано с проблемой возникновения в процессе кристаллизации таких дефектов, как рыхлость, пористость, ликвация и др. [1].

В представленной работе с учетом ранее достигнутых результатов [2—5] вопросы выбора состава сплава, разработки механизма его упрочнения, формирования требуемой структуры и формообразования заготовки, максимально приближенной к конечной продукции, предложено рассматривать комплексно и во взаимной связи.

#### 1. Выбор базового состава сплава

Идея проектирования состава сплава с заданными свойствами с применением нейросетевых моделей [6, 7] не может быть использована в исследованиях сплавов, когда содержание того или иного элемента изменяется в широких пределах. Можно предположить, что взаимодействие двух, трех и более компонентов может привести к непредсказуемым, с точки зрения термодинамики, эффектам, таким как образование химических соединений, выделение избыточных фаз и т. д., сопровождающихся аномальными изменениями свойств. Для учета этих эффектов в процессе обучения модели потребуется число экспериментов, измеряемое тысячами.

В то же время привлекательность идеи заключается в том, что выявляемые весовые коэффициенты в первом приближении характеризуют степень влияния отдельно взятого элемента на изучаемое свойство сплава, а в перспективе значения коэффициентов можно принимать во внимание для оценки взаимного и совместного влияния компонентов на формирование свойств. Такая стратегия, по нашему мнению, может существенно минимизировать затраты ресурсов на создание новых материалов.

Предполагается, что в качестве отправной точки для последующего варьирования состава и изучения свойств может быть принят промышленный сплав В96Ц.

На предстоящем этапе поставлена задача исследовать теплофизические и механические свойства, характеризующие, прежде всего, межатомные взаимодействия в процессе формирования тех или иных упрочняющих фаз.

#### 2. Разработка механизма упрочнения

В развитие предложений по формированию наноструктуры, высказанных в работе [8], предлагается уточненный механизм упрочнения, включающий формирование бездефектной на микроуровне матрицы в условиях изостатической опрессовки расплава под высоким давлением (ИЗОР), и выделение армирующих сильнонеравновесных фаз квазикристаллов в процессе охлаждения до комнатной температуры или в процессе последующей термовременной обработки.

### 3. Формообразование заготовки и формирование требуемой структуры

Технологически реализуемый вариант ИЗОР представлен на рис. 1.

Комплект технологической оснастки, состоящий из двух симметричных относительно плоскости разъема матриц 4, установлен на основании 2 с помощью крепежных деталей на плитах пресса [9].

В целях выравнивания температуры поток металла после заполнения формы во время заливки отводится в противоположную заливочную чашу или заливка осуществляется через обе чаши одновременно. Кроме того, заливка может быть совмещена с вакуумированием полости формы.

Изостатическая опрессовка расплава осуществляется путем наложения давления 500 МПа и выше прессующими плунжерами, которые, двигаясь навстречу друг другу, сжимают жидкий металл в замкнутой полости. Перегрев расплава составляет 150...200 К, так что опрессовка расплава обеспечивает сближение атомов на расстояния, максималь-



Рис. 1. Схема технологической оснастки процесса ИЗОР: *1* — плунжер прессующий; *2* — основание; *3* — камера прессования; *4* — матрица; *5* — бандаж; *6* — чаша заливочная

но приближенные к межатомным расстояниям в твердом состоянии, до начала кристаллизации. Предполагается, что ИЗОР позволяет в сплаве независимо от его состава зафиксировать неравновесное состояние, аналогично тому, как в процессе закалки стали фиксируется взаимное расположение атомов железа и углерода, характерное для аустенита. Поскольку при этом изменяется не только взаимное расположение, но и характер взаимодействия между компонентами в составе сплава, вправе рассматривать ИЗОР как технологически реализуемый вариант формирования наноструктуры. При этом можно принимать в рассмотрение и достаточно большие объемы металла, соизмеримые с машиностроительными деталями и заготовками.

Изменяя скорость охлаждения, а также режимы закалки и старения, полученный сплав с неравновесной структурой можно привести в конечное состояние с требуемым сочетанием свойств.

#### 4. Методика исследования

Для качественной оценки изменения свойств сплавов под воздействием изостатической обработки в работе используются металлофизические методы исследования.

Калориметрические исследования сплава В96Ц, полученного по традиционной технологии и по ИЗОР, выполнены методом сканирующей калориметрии на приборе DSC-204 (фирма *Netzsch*, Германия) с погрешностью ±3 %. Все измерения выполнены в атмосфере проточного аргона с использова-

нием сапфировых тиглей. Масса образцов 20...50 мг. Измерения проведены в интервале температур 25... 600 °С при скорости нагрева 5 К/мин.

Измерение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) сплавов проводили на кварцевом дилатометре с емкостным датчиком фирмы *Netzsch* (Германия) с погрешностью  $\pm 0,05 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Измерения проведены в интервале температур 25...600 °С при скорости нагрева 5 К/мин.

Подготовка образца к исследованию включала механическое шлифование с применением абразивных материалов с последующим электрополированием в электролите при температуре 70...90 °C и плотности тока 0,7...0,9 А/дм<sup>2</sup>.

Шлифы рассматривали в светлом поле, в отраженных электронах при увеличении ×3600. Съемка проводилась в сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF в обратно рассеянных (отраженных) электронах. В этом режиме лучше наблюдается контраст изображения в зависимости от атомного номера элемента.

Проведены сравнительные металлографические исследования и построены температурные зависимости теплоемкости всех партий образцов.

Измерения твердости проводили на приборе методом вдавливания стального шарика диаметром 5 мм при нагрузке 2,5 кН. Механические свойства сплавов определяли по стандартным методикам.

#### 5. Обсуждение результатов

Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1.

Результаты прямого эксперимента по измерению молярной теплоемкости ( $C_p$ ) сплава В96Ц представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в области температур 30...550 °С (303...823 К) молярная теплоемкость сплава В96Ц, полученного методом ИЗОР, больше теплоемкости его аналога промышленного метода плавки (В96Ц-пр). Разность теплоемкостей С<sub>п</sub> растет с ростом температуры от 2 до 15...18 Дж/(моль · К), достигает максимума при температуре 477 °С (750 К). С дальнейшим ростом температуры разность теплоемкостей возвращается к постоянному значению 15...18 Дж/(моль · К). Следует отметить, что относительное изменение теплоемкости, связанное с изменением структуры сплава, полученного методом ИЗОР, достаточно велико и монотонно растет от 10 до 50 % с максимумом, превышающим 100 % при температуре 477 °С (750 К). Увеличение  $C_p$  по сравнению с молярной теплоемкостью 3R, наблюдаемое при температуре выше комнатной, обычно приписывается ангармоническим эффектам, приводящим к линей-

Таблица 1

| Марка сплава                | Химический состав, мас. % |      |      |     |      | и г/моль |           |
|-----------------------------|---------------------------|------|------|-----|------|----------|-----------|
| Способ выплавки             | Al                        | Cu   | Mg   | Zn  | Zr   | Mn       | μ, η Μοπο |
| В96Ц<br>Промышленная плавка | 86,46                     | 2,3  | 2,5  | 8,5 | 0,14 | 0,10     | 31,24     |
| В96Ц-ИЗОР                   | 86,24                     | 2,28 | 2,38 | 8,7 | 0,14 | 0,26     | 31,37     |

Химический состав исследуемых сплавов



Рис. 2. Молярная теплоемкость сплава В96Ц, полученного по традиционной (пр) и ИЗОР-технологиям: прямая линия (-3R) соответствует закону Дюлонга и Пти (R — универсальная газовая постоянная



Рис. 3. Молярная теплоемкость сплава В96Ц, полученного по традиционной (пр) и ИЗОР-технологиям: прямая линия (-3R) соответствует закону Дюлонга и Пти

ным по температуре составляющим в высокотемпературной решеточной теплоемкости. Однако этот довод требует проверки, дальнейших исследований и термодинамического анализа.

На рис. 3 хорошо видно, что в интервале 350...503 К (80...230 °С) в образце, полученном по технологии ИЗОР, наблюдается эндотермический эффект, а в образце промышленной плавки этот эффект отсутствует.

Анализ калориметрических кривых показывает, что в образцах сплава В96Ц-ИЗОР происходит достаточно интенсивное развитие эндотермической реакции, что может свидетельствовать о том, что этот сплав с термодинамической точки зрения находится в метастабильном состоянии с повышенным запасом внутренней энергии. При этом процесс протекает в широком интервале температур 350...503 К ( $\Delta T = 153$  К) и имеет два пика тепловыделения при температуре 403 К и 463 К. Применение технологии ИЗОР приводит к формированию в сплаве заметной доли упорядоченной фазы в виде цилиндрических частиц размером 100 нм, образующихся в процессе кристаллизации (рис. 4). При этом размер зерна составляет 40...50 мкм. Выделение наночастиц происходит по границам зерен.

В процессе старения при температуре 120 °C происходит интенсивное выделение наночастиц, их объем увеличивается, а размер зерна уменьшается (рис. 5, 6) до 20...25 мкм.

Нагрев до 550 °С приводит к некоторому росту зерна до 30...40 мкм, растворению эвтектики на границе зерен, но не приводит к растворению наночастиц и объем их увеличивается (рис. 7). Отсюда следует, что технология ИЗОР обеспечивает формирование наночастиц типа квазикристаллов (по результатам рентгеновского анализа: Al<sub>6</sub>Mn,



Рис. 4. Микроструктура сплава В96Ц, полученного по технологии ИЗОР



Рис. 5. Микроструктура сплава В96Ц, полученного по технологии ИЗОР, после старения при температуре 120 °С в течение 6 ч



Рис. 6. Микроструктура сплава В96Ц, полученного по технологии ИЗОР, после старения при температуре 120 °С в течение 12 ч



Рис. 7. Микроструктура сплава В96Ц, полученного по технологии ИЗОР, после нагрева до температуры 550 °С и выдержки в течение 1 ч



Рис. 8. Молярная теплоемкость сплава В96Ц, полученного по традиционной (пр) и технологиям ИЗОР в температурном интервале 603...823 К (350...550 °C)

 $Al_{81}Mn_{19}, Al_{79,5}Mn_{20,5})$ , устойчивых к последующему повышению температуры.

Известно, что при нагреве сплава происходит процесс высвобождения энергии упорядочения, посредством зарождения и роста округлых упорядоченных квазикристаллов наноразмера в разупорядоченной матрице. Применение технологии ИЗОР приводит к формированию весьма заметной доли упорядоченной фазы в виде округлых вытянутых частиц уже в процессе кристаллизации (см. рис. 4).

В результате сравнительного металлографического анализа микроструктуры также обнаружены существенные различия ширины межзеренных границ (см. рис. 4, 5, 7).

Для образцов сплава В96Ц-ИЗОР характерен незначительный разброс зерна по размерам. Средние размеры и микротвердость зерен при температурах испытаний сопоставимы (табл. 2).

С дальнейшим ростом температуры в сплавах наблюдается пик при  $t \approx 470...480$  °С (рис. 8), который характерен для сплавов данного класса и может быть связан с распадом перенасыщенного твердого раствора и растворением интерметаллидных фаз.

Основоположник методов, получивших название "нанотехнологии", Ричард Фейнман в своем докладе "Там внизу много места" (There's Plenty of Room at the

Таблица 2 Результаты измерения микротвердости исследуемых сплавов

| Марка сплава    | Микротвердость HV, кгс/мм <sup>2</sup><br>(измерение при температуре 20 °С) |                      |                      |  |  |
|-----------------|---|----------------------|----------------------|--|--|
| Способ выплавки | Исх.<br>состояние   | Закалка<br>от 120 °C | Закалка<br>от 550 °C |  |  |
| В96Ц            | 170   | 175                  | 140                  |  |  |
| В96Ц-ИЗОР       | 178   | 183                  | 202                  |  |  |

Bottom), сделанном в 1959 г. предположил, что возможность механически перемещать одиночные атомы, может позволить построить на порядок меньшую структурную композицию молекул. В таком материале будет развиваться самоорганизация атомов, что приведет к созданию структур с еще меньшими размерами. Такой процесс может протекать бесконечно во времени, пока размеры создаваемой структуры не будут соизмеримы с размерами одного атома и свойства таких наноматериалов будут определяться силами межмолекулярных (межатомных) взаимодействий.

Развитие такого процесса не противоречит известным физическим законам и определяется лишь способами воздействия на материал, которые приведут к организованному взаимодействию отдельных атомов, и как следствие, к созданию новых структур и свойств этих материалов. Развитие технологических процессов ИЗОР приводит к радикальным изменениям структуры. Такой сплав может иметь местное упорядочение, при этом выделяется до 40 % конфигурационной энергии. Рост зародышей упорядоченной фазы соответствует началу процесса, определяемому впадиной на температурной зависимости удельной теплоемкости. Процесс продолжается до момента соприкосновения поверхностей отдельно упорядоченных областей, сопровождающихся образованием малых ассоциатов с новым апериодическим типом дальнего порядка.

Если предположить, что происходит процесс самоорганизации образования наночастиц квазикристаллов с постоянным увеличением его объема, то при повторном нагреве теплоемкость сплава будет иметь еще более высокое значение. Повторный нагрев образца в калориметре подтвердил данное предположение (рис. 9). Причем в среднем избыточная молярная теплоемкость во всем исследуемом температурном интервале 300...823 К постоянна и равна ~5,0...5,5 Дж/(моль · K), что составляет 12...14 %. В интервале температур 350...503 К ( $\Delta T = 153$ K) также наблюдаются два пика тепловыделения при температуре 403 и 463 К.

Анализ калориметрических кривых теплоемкости показывает, что имеющиеся аномалии для В96Ц-ИЗОР требуют объяснения. Необходимо с позиций динамики решетки оценить вклад образовавшихся наночастиц в избыточную молярную теплоемкость.





#### Заключение

Управление межатомными взаимодействиями в сплавах, достигаемое в условиях опрессовки расплавленного металла под высоким давлением, наряду с уплотнением металла и формированием качественной заготовки достаточно больших размеров, обеспечивает уникальную возможность зафиксировать атомы в сильнонеравновесном состоянии. Дальнейшее развитие термодинамических процессов при непрерывном охлаждении или во время изометрической выдержки приводит к образованию фаз, не характерных для равновесной кристаллизации, в частности, квазикристаллических фаз в сплаве В96Ц, о чем свидетельствуют результаты калориметрических и рентгеноструктурных исследований.

Выделение избыточных фаз, как показывают результаты металлографических исследований, обусловливают формирование характерной сотовой структуры, армированной квазикристаллическими фазами, что и обеспечивает достижение нового сочетания физических и механических свойств сплава.

#### Список литературы

1. Композиционные материалы. Справочник под. ред. Д. М. Каприноса, Киев: Наукова Думка, 1985. 593 с.

2. **Коростелев В. Ф.** Технология литья с программным наложением давления. М.: Машиностроение, 2000. 204 с.

3. **Коростелев В. Ф.** Теория, технология и автоматизация литья с наложением давления. М.: Новые технологии, 2004. 224 с.

4. **Коростелев В. Ф., Хромова Л. П., Рассказчиков А. Н.** Управление процессом кристаллизации сплава В95 // Мехатроника, автоматизация, управление. 2009. № 8 (101). С. 18–24.

5. Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Исследование межатомных взаимодействий с использованием данных об изменении физико-механических свойств сплавов // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 2 (115). С. 8—13.

6. Нургаянова О. С. Автоматизированное проектирование литейных жаропрочных никелевых сплавов на основе методов искусственного интеллекта: дисс. канд. техн. наук: 05.13.12. Уфа, 2006. 152 с. 7. Коростелев В. Ф., Большаков А. Е. Разработка нейро-

7. **Коростелев В. Ф., Большаков А. Е.** Разработка нейросетевой модели процесса кристаллизации расплава под давлением // Мехатроника, автоматизация, управление. 2011. № 10. С. 50—55.

8. **Коростелев В.** Ф. Технология и управление формированием нанокристаллического строения изделий из прецизионных сплавов // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 10 (87). С. 14—17.

УДК 621.386.2

**П. А. Ерошкин**<sup>1</sup>, мл. науч. сотр., e-mail: eroshkin.pavel@gmail.com,

**В. А. Романько**<sup>2</sup>, канд. техн. наук, директор, e-mail: v.romanko@hotmail.com,

**Е. П. Шешин**<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, директор, e-mail: sheshin@mail.mipt.ru,

 <sup>1</sup> Научный центр Факультета физической и квантовой электроники МФТИ, г. Долгопрудный
 <sup>2</sup> Научно-исследовательский институт вакуумной техники им. С. А. Векшинского, г. Москва

#### МАЛОМОШНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ С АВТОЭМИССИОННЫМ КАТОДОМ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### Поступила в редакцию 27.03.2012

Изложены принципы работы рентгеновских трубок и их конструкций. Обозначены основные моменты истории развития рентгеновской техники и перспективы ее дальнейшего совершенствования. Приведено сравнение свойств рентгеновских трубок с термокатодами и с автоэмиссионными катодами. **Ключевые слова:** рентгеновская трубка, автоэлектронная эмиссия, наноструктурированные углеродные материалы

#### 1. Открытие рентгеновского излучения

Первой статьей о рентгеновских лучах стала опубликованная 28 декабря 1895 г. Вильгельмом Конрадом Рентгеном статья под названием "О новом типе лучей". Рентген открыл лучи при наблюдении флюоресценции, возникающей при работе этой катодолучевой трубки. В ряде опытов он установил, что этот "агент", который он назвал "Х-лучами", проходит и через другие тела, непрозрачные для обычного света: бумагу, дерево, эбонит, человеческое тело, слои металла. Рентген выяснил также, что материалы малой плотности, построенные из легких атомов, более прозрачны, чем материалы большей плотности.

За прошедшие годы сформировались и заняли прочное место в науке рентгеновские методы исследования, основанные на уникальных свойствах рентгеновского излучения и многообразии актов его взаимодействия с веществом.

#### 2. Принцип работы рентгеновской трубки

Основными конструктивными элементами таких трубок являются металлические катод и анод (рис. 1, см. третью сторону обложки). Электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (при этом рентгеновские лучи не испускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом за счет тормозного излучения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода.

В качестве источников электронов в современных рентгеновских трубках применяются термоэмиссионные (накаливаемые) и автоэмиссионные (холодные) катоды.

Термоэмиссионный катод рентгеновской трубки обычно представляет собой спираль или прямую вольфрамовую нить, накаливаемую электрическим током. Регулируя ток в цепи накала рентгеновской трубки с таким катодом, можно изменять число испускаемых катодом электронов. Учитывая, что мощность рентгеновских трубок в основном ограничена тепловым режимом анода, а не плотностью тока с катода, обычно в качестве источников электронов используют термокатоды из чистого или карбидированного торированного вольфрама [1].

В рентгеновских трубках с холодным катодом получение свободных электронов происходит под действием очень сильного электрического поля у поверхности катода (автоэлектронная эмиссия).

От формы и размеров катода в значительной степени зависит один из важнейших параметров рентгеновской трубки — размеры и форма действительного фокусного пятна, под которым понимается участок поверхности мишени, бомбардируемый электронным пучком.

Анодом рентгеновской трубки называется электрод, выполняющий функции мишени или несущий мишень трубки. Влияние материала анода на излучение непрерывного спектра было исследовано Кейем еще в 1908 г. Оказалось, что полная энергия излучения трубки при одних и тех же напряжениях и силе тока через трубку прямо пропорциональна атомному номеру элемента материала анода.



Рис. 2. Конструкции анодов:

*а* — массивный; *б* — прострельный. *1* — электронный пучок; *2* — рентгеновское излучение; *3* — мишень; *4* — тело анода (подложка)

Конструктивно аноды могут быть выполнены массивными или прострельными (рис. 2). С помощью массивного анода (рис. 2, *a*) рентгеновский пучок трубки может быть сформирован в пределах 0...87°. Такой анод состоит, как правило, из тела анода 4 и мишени 3 (составной анод). Чаще всего тело анода изготовляется из меди, обладающей достаточно высокой температурой плавления (1360 K), хорошими вакуумными свойствами, высокой теплоемкостью и теплопроводностью.

В трубках, предназначенных для получения тормозного излучения, мишени изготовляют из вольфрама (температура плавления 3650 К). Для получения характеристического излучения определенной жесткости мишени изготовляют из различных материалов (хром, железо, медь, молибден, серебро и др.). Прострельный анод применяется в рентгеновских трубках, как правило, в тех случаях, когда необходимо иметь рентгеновский пучок, ось и направление которого совпадают с осью и направлением электронного пучка электронов (рис. 2,  $\delta$ ).

Благодаря последним исследованиям рентгеновской оптики появилась возможность уменьшить интенсивность источников рентгеновского излучения, используемых в медицине и промышленности, по меньшей мере на два порядка, получая при этом те же результаты. В связи с этим необходимо новое поколение компактных маломощных микрофокусных рентгеновских трубок. Путем замены термокатода автоэмиссионным катодом возможно добиться уменьшения размеров рентгеновского источника, а также потребляемой им мощности [2]. Поэтому в последнее время активно ведутся исследования углеродных волокон и углеродных нанотрубок как вероятных источников электронов в миниатюрных рентгеновских трубках.

### 3. Применение углеродных материалов в качестве катода

Классификация основных современных методов изготовления автокатодов из двух больших классов углеродных материалов рассмотрена в статье [2]. Первый — это материал промышленного производства, а второй — это непосредственно сформированные автокатодные структуры. Также кратко изложены особенности конкретных методов изготовления автокатодов.

В работе [3] рассмотрено влияние параметров источника электронов на характеристики рентгеновской трубки в зависимости от различных типов автоэмиссионных катодов, а также дается сравнение с термокатодами.

Авторы предлагают использовать вместо термокатода один или несколько острийных автоэмиссионных катодов. Однако следует учитывать, что при появлении искрового разряда внутри рентгеновской трубки будет происходить необратимое разрушение острия эмиттера. Поэтому в качестве вероятных материалов для автокатодов было решено использовать углеродные волокна [4] и углеродные нанотрубки [5] как наиболее стабильные и способные к самовосстановлению. Сотрудниками МФТИ был предложен способ изготовления высокоэффективных автоэмиссионных катодов из углерод-азотных нановолокон [6]. Для таких автокатодов пороговая напряженность электрического поля существенно меньше, чем у автокатодов из многослойных углеродных нанотрубок и известных углерод-азотных наноматериалов.

В работе [7] приведены результаты исследований автоэмиссионных свойств катодов, изготовленных из графитовой фольги. Эмиссионные центры на ее поверхности были сформированы с помощью лазерного маркера. Проведенные эксперименты показали возможность изготовления автокатодов с однородной структурой поверхности.

Углеродные нанотрубки были открыты около 20 лет назад [8]. Благодаря особенностям химических связей и идеальной геометрии они имеют много уникальных свойств [9], среди которых самостоятельное поддержание достаточно острых концов и большое значение соотношения сторон. Вследствие этого углеродные нанотрубки имеют значительный коэффициент усиления поля, и, следовательно, при их использовании необходимы меньшие пороговые напряжения для получения автоэмиссии [10]. Такие катоды имеют разброс по энергиям 5 эВ, а разброс эмитированных электронов по углу относительно направления поля составляет менее 5°.

В работе [11] предложен метод выращивания нанотрубок из паров этанола методом низкотемпературного газофазного осаждения. Процесс газофазного осаждения является одним из наиболее эффективных методов для изготовления плоских автоэмиссионных катодов. Данный метод позволяет получать различные углеродные структуры на катодной подложке. В зависимости от условий нанесения получаемое углеродное покрытие может представлять собой алмазоподобные пленки [12], аморфный графит [13], различные углеродные образования, в том числе и углеродные нанотрубки [14].

Одним из основных свойств автоэмиссионных катодов является их срок службы. В работе [15] рассмотрены процессы деградации автокатодов, изготовленных из углеродных нанотрубок, предлагаются методика анализа зависимости тока и напряжения от времени и критерий сравнения автокатодов с существенно различными рабочими напряжениями. Было установлено, что в выключенном состоянии изменяются эмиссионные свойства автокатода, что обусловлено процессами адсорбции и десорбции молекул остаточных газов в приборе, уменьшающими работу выхода и приводящими к появлению vчастков с большей скоростью деградации сразу после включения прибора. При длительной работе автокатода основной причиной деградации является уменьшение площади эмитирующей поверхности, а форм-фактор практически не меняется.

Углеродные нанотрубки могут быть источниками больших токов. Возможность их использования в качестве автоэмиссионных катодов была показана в плоских автоэмиссионных дисплеях (FED), источниках света [16] и разрядных трубках, предназначенных для защиты от повышения напряжения [17]. В работе [18] показано, что повышенная стабильность графитовых катодов обусловлена большим числом эмиссионных центров. Однако при создании эмиссионных центров редко удается получить микроструктуру с одинаковыми геометрическими размерами [19]. По этой причине при первом включении эмиссия электронов происходит неравномерно по поверхности катода. Однако после длительной наработки катода число эмитирующих эмиссионных центров увеличивается, так как происходит формирование устойчивого рельефа рабочей поверхности и статистическое выравнивание геометрических параметров эмиссионных центров за счет разрушения центров с высоким коэффициентом усиления поля [19, 20].

В работе [21] предлагается с помощью плазменного травления поверхности катода имитировать режим токовой тренировки катода [22] и испытать катод на срок службы. Показано, что, подвергая поверхность катода интенсивному ионному травлению, за очень короткий срок можно сымитировать изменение рабочей поверхности катода, проработавшего в течение длительного периода.

### 4. Рентгеновские трубки с автоэмиссионными катодами

В 2003 г. в США был зарегистрирован патент на источник рентгеновского излучения с использованием автоэмиссионного катода [22]. Катод такого рентгеновского источника должен быть сформирован хотя бы частично из наноструктурированных материалов. Таким образом, по сравнению с термоэмиссионными катодами может быть получена значительно бо́льшая плотность эмиссионного тока. Высокая энергетическая эффективность такого источника достигается за счет резкого снижения разогрева анода.

В 2003 г. сотрудниками МФТИ был подан патент на миниатюрную рентгеновскую трубку с автоэмиссионным катодом, выполненным в виде пучка углеродных полиакрилонитрильных волокон [23]. Данная трубка выполнена по триодной схеме и включает в себя помимо катода и анода еще управляющий электрод (рис. 3). Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность ее конструктивных решений. Трубка с напряжением 50 кВ и током 100 мкА проработала без отказа более 10 000 ч, что свидетельствует о ее высокой надежности. При этом нестабильность ее характеристик составила менее 1 %.

Рентгеновская трубка (рис. 3) содержит размещенные в вакуумной оболочке *1* автоэлектронную пушку *2*, анод *3*, окно для вывода рентгеновского излучения *4*. Что касается автоэлектронной пушки, то она содержит автокатод *5*, колпачок *6* с электрическим выводом *7*, диэлектрическую шайбу *8*, контактный узел автокатода *9*.

Пучок углеродных волокон 10 заключен в оболочку 11 для обеспечения ориентации углеродных волокон, их механического крепления и обеспечения вибростойкости. Оболочка выполнена из проводящего или полупроводящего материала. Пучок углеродных волокон со стороны эмиттера выступает из



Рис. 3. Конструкция рентгеновской трубки с автоэмиссионным катодом из пучка углеродных волокон

оболочки. В торцевой стенке колпачка, выполняющего функцию управляющего электрода трубки, выполнена диафрагма в виде отверстия *12*.

Контактный узел автокатода выполнен из электропроводящего материала 13, например, из электропроводящей пасты (на основе пудры Ag, Al и других проводников) или аквадага (суспензия мелкодисперсного графита), нанесенного на противоположный от эмиттера конец пучка углеродных волокон и часть оболочки, обжатой металлической обечайкой 14, которая может быть выполнена в виде цилиндра или цилиндра, разрезанного по плоскости, проходящей через его ось. Обечайка имеет электрический (катодный) вывод 15 из вакуумированной колбы и жестко соединена с диэлектрической шайбой (например, стеклоцементом, клеем или затвердевшей смолой) таким образом, что центральные оси обечайки, пучка углеродных волокон, заключенных в оболочку, и отверстие диэлектрической шайбы расположены соосно с осью электронно-оптической системы рентгеновской трубки. Сборку трубки выполняют таким образом, что между внутренними стенками отверстия в шайбе, оболочкой и верхним торцом контактного узла образуется полость 16.

Позднее в МФТИ были предложены другие конструкции электронной пушки для различных вакуумных приборов, которые обладают лучшими характеристиками по управляемости, простоте сборке и другим параметрам [24—26]. Для достижения более стабильной работы автоэмиссионного катода было предложено применять метод плазмохимического травления эмиттера в коронном разряде [27, 28].

В 2004 г. в Технологическом институте г. Нагоя (Япония) была разработана новая конструкция сверхминиатюрной рентгеновской трубки, катод которой выполнен из углеродных нановолокон [29]. Конструкция состоит из стеклянной трубки диаметром 2 мм и длиной 5 мм, в которую впаяна трубка из коррозионно-стойкой стали с внутренним диаметром 0,5 мм. Внутрь стальной трубки вставлен катод из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм, на которой методом химического осаждения выращен слой вертикально ориентированных нановолокон. В качестве мишени использовали медную пленку толщиной ~3 мкм, осажденную на алюминиевую пластинку толщиной 0,1 мм. Потенциал, приложенный к катоду, варьировали в диапазоне 10...15 кВ, что обеспечивало ток электронной эмиссии 50 мкА. При испытаниях рентгеновской трубки получены качественные изображения биологических объектов с высоким уровнем разрешения, недостижимым при использовании традиционных коммерческих рентгеновских аппаратов.

В работе [30] представлена миниатюрная рентгеновская трубка триодной конструкции с использованием автокатода на основе углеродных нанотрубок. В ней удалось добиться управляющего напряжения менее 1000 В, а размер фокусного пятна составил 1 мм, что делает такую рентгеновскую трубку применимой для рентгенофлюоресцентного анализа.

Недавно сотрудниками Корейского института науки и технологий был разработан рентгеновский источник с разрешением лучше 5 мкм [31]. Такой результат достигнут благодаря использованию специальной конфигурации катода, в которой нанотрубки, эмитирующие электроны, нанесены на поверхность острого вольфрамового наконечника с радиусом кривизны ~5 мкм. Конструкция рентгеновской трубки схематически представлена на рис. 4.

Наконечник из вольфрамовой проволоки толщиной 250 мкм с заостренным концом был изготовлен методом электрохимического травления. Углеродные нанотрубки на поверхности наконечника выращивали методом плазмохимического осаждения паров с никелем в качестве катализатора.



Рис. 4. Схема устройства источника рентгеновского излучения, включающая в себя электронную пушку, линзу в виде соленоида, и мишень просвечивающего типа (a); вычисленная траектория электронов ( $\delta$ ); микроизображение катода, поверхность которого однородно покрыта многослойными нанотрубками диаметром около 50 нм и длиной около 1 мкм (e)

Степень однородности покрытия наконечника нанотрубками показана на рис. 4, в.

Для снижения эффекта сферической аберрации использовали электромагнитную линзу в виде соленоида, а также диафрагму диаметром от 4 до 10 мм, помещаемую перед входом пучка электронов в линзу. Мишень представляла собой бериллиевую пленку толщиной 500 нм и диаметром 20 мм с напыленным слоем вольфрама. Измерения проводили при напряжении на катоде — 40 кВ и варьируемом напряжении на сетке, помещенной на расстоянии 0,25 мм от катода. Напряженность электрического поля составляла 1,6 В/мкм, что позволило обеспечить плотность тока эмиссии 10 мА/см<sup>2</sup>.

Тестовые испытания описанной выше рентгеновской трубки были выполнены с использованием в качестве эталона решетки, содержащей полоски золота шириной 6 мкм, нанесенные на подложку с интервалом 25 мкм. Результаты испытаний позволяют считать, что данный прибор имеет разрешающую способность ниже 5 мкм.

#### Заключение

В настоящее время микрофокусные рентгеновские трубки и портативная аппаратура на их основе являются эффективным средством исследования строения различных объектов на микроуровне. Они используются для микродефектоскопии, микротомографии, кристаллографических исследований, диагностики качества промышленных изделий, медицинской диагностики и других целей. В развитии микрофокусных рентгеновских трубок просматривается тенденция к созданию специализированных конструкций, в наибольшей степени отвечающих требованиям конкретных исследований.

Основной тип современных микрофокусных рентгеновских трубок — приборы с прострельным анодом, не имеющим специальных охладителей. Одна из основных тенденций развития приборов с прострельным анодом — дальнейшее увеличение напряжения и мощности при сокращении размеров фокусного пятна, увеличение эффективности трубки и уменьшение ее размеров. Это может быть достигнуто благодаря замене термокатодов на автоэмиссионные катоды на основе углеродных наноматериалов.

#### Список литературы

1. Иванов С. А., Щукин Г. А. Рентгеновские трубки технического назначения. Л.: Энергоатомиздат, 1989. 200 с.

2. Егоров Е. В., Егоров В. К. Особенности формирования пучков составным рентгеновским волноводом-резонатором // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и ней-тронные исследования. 2005. № 2. С. 64—70. 3. Егоров В. К., Егоров Е. В. Волновод-резонатор рентге-

новского излучения как будущий конкурент синхрогренных источников радиации // Поверхность. Рентгеновские синх-ротронные и нейтронные исследования. 2005. № 2. С. 5—16. 4. Knapp W., Schleussner D., Bjeoumikhov S., Wolff H.,

Langhoff R. X-ray sources with carbon field emitter cathodes // Vacuum Electron Sources Conference. 2004. P. 309-311.

5. Knapp W., Schleussner D. Field-emission characteristics of

carbon bucky-paper // J. Vac. Sci. Technol. 2003. B. 21. P. 557–561.
6. Knapp D., Schleussner D., Baturin A. S., Yeskin I. N., Sheshin E. P. CRT lightning element with carbon field-emitters // Vacuum. 2003. V. 69. P. 339–344.

7. Бормашов В. С., Лешуков М. Ю., Шешин Е. П., Бланк В. Д., Буга С. Г., Батов Д. В., Альшевский Ю. Л. Но-

вый метод изготовления автокатодов из углерод-азотных нановолокон // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. C. 10–13.

8. Гордеев С. К., Корчагина С. Б., Ламанов А. М., Ламанов М. М., Мойя А. М., Слепнев С. П., Шешин Е. П. Новая методика изготовления автоэмиссионных катодов из графито-вой фольги // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 12. C. 33–36.

9. **Iijima S.** Helical microtubules of graphite carbone // Nature. 1991. V. 354. P. 56. 10. **Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P.** eds. Carbon

nanotubes: synthesis, structure, properties and applications // Topics in Appl. Phys. Springer-Verlag: Heidelberg. 2000. V. 80.

11. Ajajan P. M., Zhou O. Applications of carbon nanotubes // Сагооп nanotubes: synthesis, structure, properties and applications // Topics in Appl. Phys. 2000. V. 80. Р. 391—425. 12. Ламанов А. М., Ибрагимов Р. М., Никольский К. Н., Редькин А. Н., Чесов Р. Г., Шешин Е. П. Автоэмиссионные

катоды, изготовленные методом низкотемпературного газо-

катоды, изготовленные методом низкотемпературного газо-фазного осаждения из паров этанола // Нано- и микросис-темная техника. 2005. № 9. С. 34–37.
13. Li J. J., Gu C. Z., Peng H. Y., Wu H. H., Jin Z. S. Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures / Proc. 5<sup>th</sup> IVESC conference. 2004. P. 253.
14. Zhang X., Lu Z., Zhang B., Yao N., Ma B., Zhao Y.

Preparation of nano-structure amorphous carbon film and its field emission properties / Proc. 5<sup>th</sup> IVESC conference. 2004. P. 293. 15. **Choi G. S., Son K. H., Kim D. J.** Fabrication of high-performance carbon nanotube field emitters // Microelectronic engineering. 2003. V. 66. P. 206–212.

16. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. Cathode ray tube lightning elemens with carbon nanotube field emitters // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. L346.

17. Rosen R. et. al. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1197.

18. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ, Физматкнига, 2001. 287 с

19. Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е. П. Автоэлектронные эмиттеры с развитой рабочей поверхностью // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1984. № 10.

20. Baturin A. S., Sheshin E. P. Influence of bombardment by low energy ions on field emission properties of carbon structures // Abstr. of 45<sup>th</sup> Int. Field Emission Symp. — Irbid, Jordan, 1998. 21. Шерстнев П. В., Ламанов М. М., Шешин Е. П. Метод

экспресс-тренировки и испытаний для автоэмиссионных катодов, изготовленных из графитовой фольги // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 12. С. 70–73. 22. Патент США № 0142790. X-ray generating mechanism using electron field emission cathode, Int. Cl. H05H 1/00.

23. Патент РФ № 2248643 от 20.03.2005. Рентгеновская трубка с автокатодом, Int. Cl. H01J 35/02. 24. Ерошкин П. А., Шешин Е. П. Катодно-модуляторный

узел с автоэмиссионным катодом на основе полиакрилонитрильных углеродных волокон // Труды конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, тех-нология". 2010. С. 128—129.

25. Ерошкин П. А., Шешин Е. П. Электронная пушка с автоэмиссионным катодом из углеродных ПАН-волокон // Труды конф. "Проблемы теоретической и прикладной электронной и ионной оптики", 2011.

26. Ерошкин П. А. Рентгеновская трубка с автоэмиссионным катодом на основе полиакрилонитрильных углеродных волокон // Труды 54-й науч. конф. МФТИ, 2011. Т. ФФКЭ. С. 12–13. 27. Ерошкин П. А., Стариков П. А., Лейченко А. С., Ше-

шин Е. П. Коронный разряд как метод визуализации авто-эмиссионных центров // Труды 51-й научной конф. МФТИ.

2008. T. 5. 28. Eroshkin P. A., Starikov P. A., Leychenko A. S., Sheshin E. P. 23. Erosikin F. A., Starkov F. A., Leychenko A. S., Sheshin E. F. Corona discharge as a method of visualization of the field-emission centres // Pros. ICHMS. 2009. P. 678—679.
29. Senda S., Sakai Y., Mizuta Y., Kita S. and Okuyama F. Super-miniature x-ray tube // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 5679.
30. Reyes-Mena A., Jensen C., Bard E., Turner D. C., Erdmann K. G., Qio Qi, Gao Bo, Lu J., Zhou O. Miniature x-ray tube and cold cathodes. //

tubes utilizing carbon-nanotube-based cold cathodes Advances in x-ray analysis. 2005. V. 48. P. 204–209.

31. **Heo S. H., Ihsan A., and Cho S. O.** Transmission-type microfocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 183109.

# Моделирование и конструирование МНСТ

#### УДК 621.38

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: despot@impt-hpm.ac.ru, A. B. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотр., e-mail: andreeva@ impt-hpm.ac.ru, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка

### МОДЕЛЬ, МЕТОД И ФОРМАЛИЗМ НОВОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ТРАНСПОРТА НА БЛОКИРУЮЩИХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ/ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОВОДНИК

Поступила в редакцию 24.04.2012

Предложен новый динамико-кинетический подход в наноионике для детального описания процессов быстрого ионного транспорта (БИТ) в области идеально поляризуемых гетеропереходов твердый электролит/электронный проводник (ТЭ/ЭП) — функциональных элементов перспективных приборов наноэлектроники и нано(микро)системной техники. Подход включает: структурно-динамическую модель, которая с единых позиций рассматривает быстрые и медленные процессы в области ТЭ/ЭП как движение ионов подвижного сорта в потенциальном рельефе, искаженном на гетерогранице; метод "скрытых" переменных, описывающий на субнанометровом масштабе процессы БИТ в терминах концентраций подвижных ионов на кристаллографических плоскостях в области тонкой структуры двойного электрического слоя; физико-математический формализм, который оперирует "скрытыми" переменными и базируется на принципе детального равновесия и кинетическом уравнении в форме закона сохранения частиц.

**Ключевые слова:** динамико-кинетический подход в наноионике, твердые электролиты, передовые суперионные проводники, идеально поляризуемый гетеропереход, тонкая структура двойного электрического слоя, скрытые переменные, принцип детального равновесия

#### Введение

Явление электродной поляризации и процессы в двойном электрическом слое (ДЭС) занимают центральное место в теоретической и прикладной

электрохимии, например, они определяют работу суперконденсаторов. Для систем с жидкими электролитами решения задач по исследованию влияния внешних воздействий на строение и релаксацию ДЭС широко представлены в литературе [1]. Однако в наноионике передовых суперионных проводников (ПСИП) [2-4], изучающей процессы быстрого ионного транспорта (БИТ) на нанометровом масштабе, проблема связи атомного строения гетерограниц с релаксацией "тонкой структуры ДЭС"<sup>1</sup> даже не поставлена. Наноионика, как новый раздел науки и технологий, а также наноионные приборы впервые были предложены в ИПТМ РАН в 1992 г. [2, 5]. Решение проблемы релаксации тонкой структуры ДЭС имеет прикладное значение для разработки новых импульсных наноионных приборов и опережающего развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники перспективной национальной задачи, сформулированной в работе [6]. Корпорация Самсунг, восприняв результаты [6, 7], с 2010 г. проводит разработки в области суперконденсаторов микрометровых размеров на основе ПСИП.

Проблема высокоемких импульсных конденсаторов является фундаментальной в микро- и наноэлектронике. Потребность в таких конденсаторах микрометровых размеров непрерывно возрастает из-за понижения напряжения электропитания интегральных схем. Другие тренды, синергетично связанные с миниатюризацией, — быстрое развитие микросистем и все более широкое использование новых типов наноструктур и наноматериалов. Все тренды сходятся в предельно малых автономных микросистемах, которые должны создаваться с учетом фундаментальных законов масштабирования для источников энергии, сенсоров, вычислительных и коммуникационных подсистем. Создание предельно интегрированных микросистем, а также автономных сетей сенсоров потребует новых технических решений, обеспечивающих накопление энергии и заряда в субвольтовом и глубоко субвольтовом режимах [8]. В опережение запросов практики в ИПТМ РАН были инициированы исследования и разработки по твердотельным импульсным субвольтовым суперконденсаторам микрометровых размеров (наноионные суперконденсаторы (HCK) на основе ПСИП [2, 7, 9, 10]). В настоящей статье рассмотрены теоретические аспекты проблемы описания релаксации ДЭС на идеально поляризуемых гетеропереходах ПСИП/электронный проводник (ЭП) — основных элементов НСК. Режим форми-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Термин «тонкая структура ДЭС» вводится в настоящей работе.

рования ДЭС задает генератор тока, изменяя концентрацию ионов подвижного сорта в приграничной области твердых электролитов (в условиях блокирования фарадеевских реакций) и электронную плотность на поверхности ЭП.

В системах с твердыми электролитами (ТЭ), где концентрация ионов подвижного сорта близка к предельным значениям (~ $10^{22}$  см<sup>-3</sup>), толщина ДЭС мала, т. е. для описания процессов в ТЭ-наносистемах необходимо решать задачи на предельно малых пространственно-временных масштабах, учитывая и моделируя влияние атомарной структуры гетерограниц на БИТ [2-4, 11, 12]. На основе ТЭ с "низкими" ион-транспортными характеристиками (большая глубина потенциального рельефа п, в котором движутся ионы подвижного сорта) создано множество наносистем с более высокими характеристиками [13, 14], что в большинстве работ объясняют на основе гипотезы о высокой ионной проводимости межфазных и межзеренных границ. Размерный эффект, обусловленный уменьшением энергии образования точечных дефектов в приграничной области ТЭ, предсказан К. Леговеком в 1953 г. [15].

Большой научный и практический интерес представляют ТЭ, принадлежащие к классу ПСИП [2-4]. Кристаллическая структура ПСИП близка к оптимальной для БИТ: ионы подвижного сорта имеют концентрацию  $\sim 10^{22}$  см<sup>-3</sup> и перемещаются по каналам "жесткой" ионной подрешетки в потенциальном рельефе малой глубины ( $\eta_v \sim 4k_B T_{300} \approx 0,1$  эВ), обеспечивая рекордно высокие ион-транспортные характеристики. В наносистемах на основе ПСИП проявляется эффект, противоположный эффекту Леговека: на несовершенной по структуре гетерогранице ПСИП/ЭП глубина потенциального рельефа может быть больше, чем в объеме ПСИП [2, 3, 9]. Увеличение энергии активации ионной проводимости, которое связано с нарушением условий БИТ в области гетерограниц ( $\eta > \eta_{\nu}$ ), обнаружено экспериментально для тонких неэпитаксиальных пленок ПСИП  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> [16]. Гетеропереходы ПСИП-ТЭ/ЭП могут обладать хорошо выраженными емкостными свойствами, однако увеличение п в области ДЭС (нарушение структуры) препятствует созданию твердотельных импульсных суперконденсаторов микрометровых размеров [2, 9] — перспективных приборов наноэлектроники и нано(микро)системной техники.

Информация о процессах, протекающих в наносистемах, может быть получена из экспериментальных данных путем решения прямых и обратных задач. Однако, если адекватная физическая модель процессов в ДЭС отсутствует, то формализация рассматриваемой предметной области способна обеспечить лишь систематизацию экспериментальных данных, тогда как актуальной задачей является детальное описание процессов БИТ в наносистемах на основе ПСИП-ТЭ. Согласно [17], с развитием нанотехнологий когнитивное значение "скрытых" переменных возрастает. Поэтому в наноионике ПСИП [2—5] для описания процессов БИТ на предельно малых пространственно-временных масштабах необходимо использовать модели и методы, оперирующие "скрытыми" переменными и параметрами.

Цель работы — поиск нового подхода к описанию процессов БИТ на субнанометровом масштабе в области ДЭС в наносистемах на основе ПСИП-ТЭ. Предмет статьи — разработка базовых элементов динамико-кинетического подхода для идеально поляризуемых гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП.

Новый динамико-кинетический подход к описанию процессов БИТ в ДЭС основан на:

- структурно-динамической модели (С-ДМ), которая определяет релаксационные свойства ТЭ/ЭП через особенности движения ионов подвижного сорта в искаженном на гетерогранице потенциальном рельефе "жесткой" подрешетки ТЭ;
- методе "скрытых" переменных, который интерпретирует процессы в терминах состояний ионов подвижного сорта и их концентраций (заселенности) на заданных кристаллографических плоскостях, расположенных в области формирования ДЭС;
- физико-математическом формализме, который оперирует "скрытыми" переменными и базируется на принципе детального равновесия и основном кинетическом уравнении, записанном в форме закона сохранения частиц.

Через "скрытые" переменные могут быть выражены важные для анализа процессов БИТ "скрытые" величины, такие как сдвиг фаз между током внешнего воздействия и электрическим потенциалом кристаллографической плоскости, расположенной в области ДЭС; ионный ток между соседними параллельными плоскостями и т. д. Определенным комбинациям "скрытых" переменных соответствуют наблюдаемые в эксперименте величины, например, полное комплексное сопротивление (импеданс) гетероперехода ПСИП-ТЭ/ЭП.

#### Интерпретация данных импедансной спектроскопии и критика концепции "неосновных носителей заряда"

Общая теория линейных систем определяет термин "импеданс" через обобщенный закон Ома, т. е. через отношение сопряженных переменных "возмущение/отклик". Метод импеданса находит широкое применение при характеризации сложных систем. Поведение импеданса электрохимических систем с ТЭ/ЭП часто анализируют в терминах компонентов эквивалентных электрических схем (ЭЭС): R (сопротивление), C (емкость) и W (частотно-зависимый импеданс Варбурга). Согласно [18] ЭЭС-аналог выражает только основные свойства линейной системы, тогда как модель включает физико-электрохимическую концепцию, что позволяет интерпретировать поведение импеданса в терминах механизмов процессов.

Интерпретация частотного поведения импеданса гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП в терминах модели адсорбционной релаксации ДЭС дана в обзорах [19, 20]. В литературе отсутствуют экспериментальные данные о поведении идеально поляризуемых (блокирующих) гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП при

300 К, эквивалентная схема которых должна содержать единственную  $C_{\underline{J}\underline{\ni}\underline{C}}R$ -цепочку, где  $C_{\underline{J}\underline{\ni}\underline{C}}$  – емкость ДЭС. Известные ЭЭС, предложенные в рамках модели адсорбционной релаксации ДЭС [19, 20], включают наряду с относительно небольшой частотно-независимой плотностью емкости СЛЭС (~10 мк $\Phi \cdot cm^{-2}$ ) одну или несколько  $C_{aac}W$ -цепо-чек, где адсорбционная емкость  $C_{aac} \gg C_{ДЭС}$ . Со-гласно концепции "неосновных носителей" заряда [19, 20], "быстрые" процессы, связанные с основными носителями — ионами подвижного сорта, определяют  $C_{\Pi \ni C}$ , а каждой  $C_{anc}W$ -цепочке соответствует процесс медленной "адсорбции"—"десорбции" на ЭП одного из типов заряженных дефектов жесткой подрешетки ПСИП. В процессах медленной релаксации дефектной структуры энергия ДЭС переходит в теплоту. С уменьшением времени релаксации т., частотно-емкостные и энергомощностные характеристики гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП улучшаются. Концепция "неосновных носителей" предполагает, что кристаллическая структура в объеме и в приграничном слое ПСИП-ТЭ/ЭП, отвечающем за свойства на субнанометровом масштабе, различаются коренным образом. Если рассматриваемая концепция является фундаментальной, т. е. всегда отсутствуют условия БИТ на гетерогранице, то на основе ПСИП невозможно создать импульсные суперконденсаторы с плотностью емкости  $\delta_C \gg 10 \text{ мк} \Phi \cdot \text{сm}^{-2}$ . Автономные микросистемы, беспроводные сети микросенсоров и микророботов должны восполнять израсходованную энергию, но плотность мощности источников р<sub>W</sub> может быть мала. Поэтому напряжение, генерируемое в микросистемах, и плотность энергии  $\rho_F$ , аккумулируемой в суперконденсаторах, оказываются малы [8]. Величина  $\rho_E$  возрастает с увеличением  $\delta_C$ . В работе [8] рассмотрена возможность создания на основе ПСИП импульсных суперконденсаторов для работы в глубоко субвольтовом режиме (с рекордно высокими значениями δ<sub>C</sub>). Оценки показывают [8, 21], что путем дизайна гетерограниц ПСИП/ЭП [11] могут быть достигнуты значения  $\delta_C \gg \sim 100$  мк $\Phi$ при рабочем напряжении ~0,1 В.

Модель адсорбционной релаксации [19, 20], базирующаяся на концепции "неосновных" носителей, не учитывает такие факторы, как:

- отсутствие независимых данных о концентрациях неосновных носителей *n<sub>d</sub>*;
- концентрация ионов подвижного сорта  $n_i$  в ПСИП близка к предельно возможным значениям ( $\approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup>), поэтому по определению  $n_i \gg n_d$ ;
- отсутствие в литературе данных о формировании блокирующих гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП в условиях, стандартных для физики поверхности и гетерограниц;
- теоретическая возможность обеспечения условий БИТ в области структурно-упорядоченных (когерентных) гетерограниц ПСИП-ТЭ/ЭП [2, 9].

Поэтому выработка фундаментальной концепции БИТ на гетерограницах, т. е. более глубокое понимание процессов ионного транспорта на субнанометровом масштабе, позволит адекватно интерпретировать данные импедансной спектроскопии гетеропереходов ТЭ/ЭП, а также откроет возможности для разработок импульсных суперконденсаторов микрометровых размеров, потребность в которых испытывают наноэлектроника и нано(микро)системная техника [2, 9, 21, 22].

#### Динамико-кинетический подход для описания на субнанометровом масштабе процессов БИТ на когерентных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП

Структурно-динамическая модель (С-ДМ) постулирует:

- на несовершенной по структуре гетерогранице ПСИП-ТЭ/ЭП ионы подвижного сорта (катионы) находятся в потенциальном рельефе с η ≫ η<sub>ν</sub>;
- на когерентном (полукогерентном) гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП может существовать тонкая дискретная структура ДЭС, физическим носителем которой является ряд кристаллографических плоскостей определенной симметрии, параллельных поверхности ЭП и обеспечивающих условия БИТ перпендикулярно гетерогранице. Таким образом, в области ДЭС на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП величины η могут быть малы, как и в объеме ПСИП.

Рассмотрим идеально поляризуемый, структурноупорядоченный (когерентный) гетеропереход ПСИП-ТЭ/ЭП. Пусть он сформирован методом вакуумной эпитаксиальной технологии. Кристаллографические плоскости, которые формируют ДЭС, обозначим как  $X^{i}$  (i = 1, 2, ..., M, где M – общее число кристаллографических плоскостей). Плоскости X<sup>i</sup> є ПСИП ориентированы параллельно поверхности ЭП  $(X^0)$ , в них катионы подвижного сорта находятся в минимумах потенциального рельефа "жесткой" анионной подрешетки, т. е. в ДЭС каналы БИТ в ПСИП расположены перпендикулярно границе и ориентированы вдоль направления электрического поля [11]. Чем больше индекс і, тем на большем расстоянии от ЭП находится плоскость  $X^i$ . Катионы перемещаются между плоскостями  $X^i$  и  $X^{i+1}$  через потенциальные барьеры <sub>1, i + 1</sub>. В области ДЭС высота барьеров  $\eta_{i, i+1}$  уменьшается с увеличением индекса *i*. Сравнительное представление о потенциальном рельефе в ионном кристалле ( $\eta_v > 1 \Rightarrow B$ ), в объеме ПСИП ( $\eta_v < 0.2$  эВ) и на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП дано на рисунке.

В декартовой системе координат *хуг* будем решать одномерную по *х* задачу, где состояние катиона  $i \in S$  однозначно определяет координата  $x_i$ плоскости ТЭ  $X^i$  (S — линейно упорядоченное множество). В отсутствие внешнего воздействия химический потенциал катионов не зависит от  $x_i$ , поэтому в наноструктуре  $X^i$  (i = 1, 2, ..., M) все равновесные концентрации катионов  $n_i = n_0$ . В ПСИП



Модель потенциального рельефа, в котором находятся катионы подвижного сорта:

1 — ионный кристалл; 2 — объем ПСИП; 3 — область ДЭС на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП; катионы перескакивают между минимумами рельефа (кристаллографические плоскости  $X^i$ ) через потенциальные барьеры  $\eta_{i, i+1}$ , высота которых уменьшается по мере удаления от ЭП

 $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> расстояние  $\Delta$  между соседними параллельными плоскостями  $X^i$  и  $X^{i+1}$ , перпендикулярными направлению каналов БИТ (100), составляет примерно 0,15 нм, в ПСИП  $\alpha$ -AgI — примерно 0,12 нм [23, 24].

В предлагаемом методе в качестве "скрытых" переменных будем использовать концентрации n; (заселенности состояний), которые при внешнем воздействии зависят от времени t. Проводим аналогию между моделью гетероперехода, где ионы подвижного сорта перемещаются по ряду потенциальных ям, в общем случае разной глубины, и моделями реакционной динамики, где набор значений энергии химической связи, т. е. множество различных состояний {S}, определяет соотношения концентраций молекул разного сорта. Физико-математический формализм реакционной динамики базируется на применении к множеству состояний  $\{S\}$  принципа детального равновесия, который является следствием основных принципов квантовой механики и справедлив для марковских случайных процессов. Статистические свойства их таковы, что процессы в момент времени  $t^* + dt$ (dt > 0) зависят только от процессов в момент времени  $t^*$ , но не от предшествующих процессов. Приложение принципа детального равновесия и основного кинетического уравнения к решаемой задаче представим в виде [25-27]

$$w_{i \to j}/w_{j \to i} = \exp[(E_i - E_j)/k_B T]; \qquad (1)$$

$$dP_i/dt = \Sigma(P_j w_{j \to i} - P_i w_{i \to j}), \quad i \neq j; \quad i, j \in S, \quad (2)$$

где величины w — вероятности переходов катионов между состояниями в тонкой структуре ДЭС, т. е. переходы из одной плоскости в другую  $X^i \leftrightarrow X^{i+1}$  через потенциальные барьеры высотой  $\eta_{i, i+1}$ ;  $P_i$  — вероятность нахождения катиона в плоскости  $X^i$  (в состоянии i), а ( $E_i - E_j$ ) — разность энергий кати-

онов в состояниях *i* и *j*;  $k_B$  — константа Больцмана; T — температура в К.

Для марковских процессов, протекающих в  $X^{i}$ (i = 1, 2, ..., M), имеет место  $P_{i}(t) \propto n_{i}(t)$ , поскольку  $P_{i}(t) = n_{i}(t)/\Sigma n_{i}$ , где сумма  $\Sigma n_{i}$  задается внешним воздействием. Тогда формула (2) принимает вид закона сохранения числа катионов:

$$dn_i/dt = \sum (n_j w_{j \to i} - n_i w_{i \to j}), \qquad (3)$$

где суммирование проводится по  $j(j \neq i)$ . Величины  $E_i$ в формуле (1) определены с точностью до произвольной константы  $E^*$ , а формула (3) определяет  $\{n_i\}$  с точностью до множителя  $N^*$ . Для  $X^i$  ( $i \neq 1, M$ ) переходы возможны только в соседние плоскости  $X^{i+1}$  и  $X^{i-1}$ , поэтому в (3)  $j = i \pm 1$ . Для блокирующего ЭП переходы между  $X^0$  и  $X^1$  запрещены. Для  $X^M$  (происходят переходы  $M \leftrightarrow M - 1$ ) введем в систему (3) в уравнение для  $dn_M/dt$  дополнительный член  $\delta I_M(t)$  — плотность тока внешнего воздействия (граничное условие). Множество "скрытых" величин  $\{n_i\}$  — переменные состояний, определяемые системой дифференциальных уравнений (3).

Вероятности *w* в формуле (3) зависят от направления вектора напряженности электрического поля. Если переходы катионов  $i \rightarrow i + 1$  происходят по направлению поля, то для них потенциальный барьер меньше, чем  $\eta_{i, i+1}$ . Пусть поле между любыми соседними плоскостями  $X^i$  и  $X^{i+1}$  является однородным (приближение эффективного поля). Тогда дно потенциальной ямы с индексом *i* смещено вверх относительно дна ямы i + 1 на величину  $(e^2\Delta/\varepsilon\varepsilon_0)\Sigma(n_i - n_0)$ , а высота барьера для переходов  $i \rightarrow i + 1$  ( $i + 1 \rightarrow i$ ) будет меньше (больше), чем  $\eta_{i, i+1}$ , на величину полевой добавки ( $\Omega_{i+1, M}$ ), зависящей через функции  $\{n_i(t)\}$  от времени:

$$\Omega_{i+1, M}(t) \equiv (e^2 \Delta/2\varepsilon_i \varepsilon_0) \Sigma(n_j - n_0), \qquad (4)$$

где  $i + 1 \le j \le M$ , e — заряд электрона;  $\varepsilon_i$  — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная. В кристаллах ПСИП равновесная концентрации вакантных позиций  $n_{vac} \sim 5n_0$  [23, 24], однако в формуле (3) мы используем приближение  $n_{vac} \gg n_0$ , устраняющее возможность блокирования переходов  $i \to j$ .

Вероятности  $w_{i \to i+1}$  пропорциональны частотам  $v_{i \to i+1}$ соответствующих переходов. В свою очередь,  $v_{i \to i+1} \propto v_D$  (частота колебаний кристаллической решетки, порядка Дебаевской частоты ~10<sup>12</sup> с<sup>-1</sup> [28]), т. е.

$$w_{i \to i+1}(t) \propto v_{i \to i+1} \approx \\ \approx v_{D} \exp\{-[\eta_{i, i+1} - \Omega_{i+1, M}]/k_{B}T\};$$
(5)  
$$w_{i+1 \to i}(t) \propto v_{i+1 \to i} \approx$$

$$\approx v_D \exp\{-[\eta_{i,i+1} + \Omega_{i+1,M}]/k_BT\}.$$
 (6)

Таким образом, выражения (5) и (6) конкретизируют значения  $E^*$  и  $N^*$  в формулах (1) и (3), делают отношения  $w_{i \to i+1}/w_{i+1 \to i}$  в (1) функциями времени и вводят динамику в кинетические уравнения. Если в формуле (3) заменить величины w на v и умножить правую и левую части на элементарный заряд e, то получается выражение для плотности тока  $\delta I_i(t)$ , который протекает через плоскость  $X^i$  (потенциальный минимум с координатой  $x_i$ ) при внешнем воздействии на гетеропереход:

$$\delta I_i(t) = e \Sigma(n_j v_j \to i - n_i v_i \to j), \qquad (7)$$

где суммирование проводится по  $j(j = 1, ..., M, j \neq i)$ . Для произвольного индекса состояния j (кроме  $j \neq 1, M$ ) переходы катионов возможны только в соседние плоскости  $X^{j+1}$  и  $X^{j-1}$ , т. е. правая часть (7) содержит четыре компоненты:

$$\delta I_{j}(t) = (\delta I_{j \to j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1}) + (\delta I_{j \to j-1} + \delta I_{j \leftarrow j-1}),$$
(8)

где выражение

$$\delta I_{j \to j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1} \equiv \delta I_{j,j+1}(t) \tag{9}$$

определяет результирующую плотность тока через потенциальный барьер, имеющий в равновесии при  $\{n_j = n_0\}$  высоту  $\eta_{j, j+1}$ . Величина  $\delta I_{j \to j+1}$  — ток через барьер  $\eta_{j, j+1}$  слева направо,  $\delta I_{j \leftarrow j+1}$  — ток через барьер  $\eta_{j, j+1}$  справа налево (аналогично для  $\delta I_{j \to j-1}$  и  $\delta I_{j \leftarrow j-1}$ ).

#### Критерий малости внешнего воздействия по току

После прекращения внешнего воздействия на гетеропереход  $X^{i}(i = 1, ..., M)/\Im\Pi$  неравновесное распределение катионов  $(n_{1}, n_{2}, ..., n_{M})$  релаксирует к новому состоянию  $(n_{1}^{*}, n_{2}^{*}, ..., n_{M}^{*})$ . При этом  $\sum n_{i} = \sum n_{i}^{*}$ , и через каждый из барьеров  $\eta_{j, j+1}$  протекают два противоположно направленных тока  $\delta I_{j \to j+1}$  и  $\delta I_{j \leftarrow j+1}$ . Результирующий ток (9) равен нулю в состоянии равновесия (в соответствии с принципом детального равновесия  $|\delta I_{j \to j+1}| = |\delta I_{j \leftarrow j+1}|$ . Модуль  $|\delta I_{j \to j+1}|$  можно оценить по формуле

$$|\delta I_{j \to j+1}| \sim e n_0 v_D \exp(-\eta_{j, j+1}/k_B T).$$
 (10)

Величину  $|\delta I_{j \to j+1}|$  мы называем *плотностью* тока обмена на потенциальном барьере  $\eta_{j,j+1}$ . При  $n_0 = 10^{18} \text{ m}^{-2}$ , T = 300 K и  $v_D = 10^{12} \text{ c}^{-1}$  плотность тока обмена имеет порядок  $2,7 \cdot 10^{-1}$ ,  $6,3 \cdot 10^2$  и  $1,5 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  для барьеров  $\eta_{j,j+1}$  высотой 0,7, 0,5 и 0,3 эВ соответственно. Критерий малости внешнего воздействия по току можно записать в виде

$$|\delta I_{j, j+1}| / |\delta I_{j \to j+1}| \ll 1.$$
(11)

### Эффективная толщина ДЭС при поляризации гетероперехода ПСИП-ТЭ/ЭП

Эффективную толщину ДЭС  $(L_{3\phi\phi})$  для ПСИП-ТЭ/ЭП в модели адсорбционной релаксации [19, 20] оценивают величиной ~1 нм при  $C_{del} \sim ~10 \text{ мк} \Phi \cdot \text{сm}^{-2}$  (300 K) [29]. Численное решение системы (3) с учетом формул (4)—(6) дает  $L_{3\phi\phi} \sim ~0,1$  нм. Рассматриваемый результат относится к наноструктуре  $X^{i}(i = 1, 2, ..., M)$ , где  $\eta_{i, i+1} = 0,7$ 

эВ (*i* =1, 2 и 3),  $\eta_{i, i+1}$ = 0,5 эВ (*i* = 4, 5 и 6) и  $\eta_{i, i+1}$ = 0,3 эВ (*i* = 7, 8 и 9). При 300 К время релаксации рассматриваемой наноструктуры  $\tau_r \approx 1$  с, поэтому  $c_i$ (3 с) ≈ const. Рассчитанные значения { $c_i$ (3 с), i = 1, 2, 3 и 4} для  $n_0$  в интервале  $10^{17}...10^{18}$  м<sup>-2</sup> удовлетворяют с точностью не хуже 15 % формуле

$$c_i(3c) = \operatorname{const} \exp(-i\Delta/L),$$
 (12)

где длина экранирования заряда  $L \propto n_0^{-0.5}$ . Для  $\Delta = 0.15$  нм и T = 300 К получены значения  $L \approx 0.52\Delta \approx 0.08$  нм ( $n_0 = 10^{18}$  м<sup>-2</sup>) и  $L \approx 1.44\Delta$  ( $n_0 = 10^{17}$  м<sup>-2</sup>). Аналогично,  $L \propto T^{0.5}$  с точностью не хуже 5 % в интервале 300...380 К. Таким образом, зависимость L от  $n_0$  и T такая же, как у длины экранирования заряда Дебая, для оценок толщины ДЭС можно принять, что:

$$L_{\rm add} \approx L \propto (T/n_0)^{0.5}.$$
 (13)

Численное решение системы дифференциальных уравнений (3)—(6) с граничными условиями, задающими внешнее воздействие, дает множество $\{n_i(t)\}$  переменных состояния. Определенным комбинациям  $n_i(t)$  соответствуют скрытые и наблюдаемые физические величины, характеризующие процессы в ДЭС (например, сдвиг фаз между внешним током и потенциалом кристаллографической плоскости, импеданс (Z) гетероперехода и др.).

Таким образом, новый динамико-кинетический подход к описанию процессов БИТ на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП позволяет более глубоко, на субнанометровом уровне, понимать, моделировать и предсказывать особенности механизмов и процессов БИТ в области тонкой структуры ДЭС.

Результаты компьютерного моделирования и расчеты пространственно-временных, частотных и температурных зависимостей распределения заряда в тонкой структуре ДЭС на модельных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП на основании представленных в настоящей статье структурно-динамической модели, метода скрытых переменных и физикоматематического формализма будут представлены в следующей статье.

#### Выводы

- Введен новый динамико-кинетический подход к описанию на субнанометровом масштабе процессов быстрого ионного транспорта (БИТ) на идеально поляризуемых когерентных переходах твердый электролит (ТЭ)/электронный проводник (ЭП), который включает: структурно-динамическую модель (С-ДМ), метод "скрытых" переменных, физико-математический формализм, оперирующий скрытыми переменными.
- Введено понятие "тонкой дискретной (кристаллической) структуры ДЭС" как распределение подвижных ионов на системе кристаллографических плоскостей ПСИП, расположенных в приграничном к электроду переходном слое на субнанометровом расстоянии друг от друга (≈0,12...0,15 нм).

- Предложена структурно-динамическая модель (С-ДМ), в которой атомная структура границы определяет особенности БИТ в тонкой структуре ДЭС на гетеропереходе ТЭ/ЭП через распределение в ТЭ потенциальных ям по глубине.
- Проведено критическое сравнение С-ДМ с моделью адсорбционной релаксации, базирующейся на концепции "неосновных" носителей. Показано, что в отличие от модели адсорбционной релаксации, С-ДМ с единых позиций рассматривает быстрые и медленные процессы в двойном электрическом слое (ДЭС) на ТЭ/ЭП как движение ионов подвижного сорта в потенциальном рельефе разной глубины.
- Предложено описывать процессы БИТ на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП в терминах "скрытых переменных" — концентраций ионов подвижного сорта (n<sub>i</sub>) на кристаллографических плоскостях в тонкой дискретной структуре ДЭС.
- Введен физико-математический формализм, базирующийся на принципе детального равновесия и основного кинетического уравнения в форме сохранения частиц (система дифференциальных уравнений для скрытых переменных, которые являются переменными состояния динамической системы).
- Показано, что зависимость длины электростатического экранирования на гетеропереходе ТЭ/ЭП (эффективная толщина ДЭС —  $L_{\rm эф\phi}$ ) от температуры Т и равновесной плотности подвижных ионов n<sub>0</sub> на кристаллографических плоскостях ДЭС аналогична зависимости длины экранирования заряда Дебая:  $L_{\to \phi \phi} \propto (T/n_0)^{0,5} (L_{\to \phi \phi} < 0,1$  нм при T = 300 К и  $n_0 \approx 10^{18}$  м<sup>-2</sup>).
- В рамках предложенного подхода введено понятие тока обмена  $|\delta I_{j \to j + 1}|$  на потенциальном батие тока обмена  $|o_{j\to j+1}|$  на потенциалител са рьере высотой  $\eta_{j,j+1}$  в тонкой структуре ДЭС, который определяется формулой  $|\delta I_{j\to j+1}| \sim en_0 v_D \exp(-\eta_{j,j+1}/k_B T)$ ; при  $n_0 = 10^{18} \text{ m}^{-2}$ , T = 300 K и  $v_D = \sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$  величина  $|\delta I_{j\to j+1}|$ имеет порядок 2,7 · 10<sup>-1</sup>, 6,3 · 10<sup>2</sup> и 1,5 · 10<sup>6</sup> А · м<sup>-2</sup> для барьеров  $\eta_{j, j+1}$  высотой 0,7, 0,5 и 0,3 эВ соответственно.
- Введен критерий малости внешнего воздействия по току, обеспечивающий применение принципа детального равновесия к описанию процессов ионного транспорта на идеально поляризованных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП:  $\delta I_{i, i+1} / \delta I_{i \to i+1} \ll 1$ , где  $\delta I_{i, i+1} = M$ одуль неравновесного тока через потенциальный барьер  $\eta_{j, j+1}$ ;  $|\delta I_{j \to j+1}|$  — модуль равновесного тока обмена на потенциальном барьере  $\eta_{j, j+1}$ .

#### Список литературы

1. Bockris J., Reddy A. K. N., Gamboa-Aldeco M. Modern electrochemistry. Fundamentals of Electrodics (2d ed.) 2000. V. 2A. 780 p.

2. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы // Российские нанотехно-логии. 2010. Т. 5. Вып. 7—8. С. 89—100.

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

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

5. **Despotuli A. L., Nikolaichik V. I.** A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60 (4). P. 275–278.

6. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий // Нано- и микросистемная техника.

7. Despotuli A. L., Andreeva A. V. A short review on deep7. Despotuli A. L., Andreeva A. V. A short review on deepsub-voltage nanoelectronics and related technologies // Int.
Journal of Nanoscience. 2009. V. 8. N 4. P. 389–402.
8. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Nanoionic supercapacitors

for energy accumulation in deep-sub-voltage regime // Перс-пективные материалы. Специальный выпуск (13). 2011. Т. 1. C. 277-284.

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

10. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов Тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Часть 2 // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 2—5. 11. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics. 2005.

V. 11. N 1&2. P. 152–160.

12. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Гетероструктуры на основе передовых суперионных проводников — новые функциональные материалы наноэлектроники // Перспективные ма-териалы. Специальный выпуск (6). Часть 2. 2008. С. 41–45.

13. **Maier J.** Nanoionics: ionic charge carriers in small systems // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. V. 11 (17). P. 3011–3023. 14. Garcia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Varela M. и др. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2$ :  $Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures // Science. 2008. V. 321. N 5889. P. 676-680.

15. Lehovec K. Space-charge layer and distribution of lattice defects at the surface of ionic crystals // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1123–1128.

16. Деспотули А. Л., Личкова Н. В., Миненкова Н. А., Носенко С. В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов CsAg<sub>4</sub>Br<sub>3</sub> –  $_x$ I<sub>2</sub> +  $_x$  и RbA<sub>4</sub>I<sub>5</sub> // Электро-химия. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1524—1528. 17. Sekimoto K. Stochastic energetics. Lecture Notes in Physics 799. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. Р. 322. 18. Macdonald D. D. Reflection on the history of electroche-mical impedance spectrochemical Actor 2006

mical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 1376–1388.

19. Укше Е. А., Букун Н. Г. Развитие модели адсорбционной релаксации двойного слоя в суперионных проводниках // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1373—1381.

20. Bukun N. G., Ukshe A. E. Impedance of solid electrolyte systems // Russian Journal of Electrochemistry. 2009. V. 45. N 1. P. 11–24.
21. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Advanced carbon nanostruction of the system of the

tures for advanced supercapacitors: what does it mean? // Nano-science and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3. P. 119–124. 22. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Advanced nanostructures

for advanced supercapacitors // Acta Physica Polonica A 2011. V. 120. N 2. P. 260–265.

23. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction process // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233–1314.
24. Flygare W. H., Huggins R. A. Theory of ionic transport in the structure of the structure of

crystallographic tunnels // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 1199-1204.

25. Gorban A. N., Yablonsky G. S. Extended detailed balance for systems with irreversible reactions // Chemical Engineering Science. 2011. V. 66. N 21. P. 5388–5399. 26. Schnakenbeg J. Network theory of microscopic and mac-

roscopic behavior of master equation systems // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 571–585. 27. **Platini T.** Measure of the violation of the detailed balance

criterion: A possible definition of a "distance" from equilibrium // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. P. 011119.

28. **Мерер Х.** Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 536 с.

29. Bredikhin S., Hattori T., Ishigame M. Schottky barriers in superionic crystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2444-2449. В. А. Гридчин, д-р техн. наук, проф., О. В. Лобач, ст. преподаватель, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Новосибирский государственный технический университет", e-mail: oleg.lobach@gmail.com

### КАЛИБРОВКА ТЕРМОПАР СЕНСОРА ПЛОТНОСТИ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

#### Поступила в редакцию 16.05.2012

Рассматривается калибровка термопар сенсора плотности теплового потока, содержащего профилированную кремниевую мембрану и термопары алюминий поликремний, с помощью двух интегральных разогревающих резисторов, асимметрично расположенных относительно калибруемой термопары либо батареи термопар. Показана возможность определения линейного и квадратичного коэффициентов термоЭДС термопары и оценена эффективность предложенной конечно-элементной модели температурного поля чипа сенсора.

Ключевые слова: сенсор, тепловой поток, микроэлектронная технология, метод конечных элементов, калибровка

#### Введение

В настоящее время исследование параметров тепловых процессов, например таких, как плотность теплового потока, актуально для многих областей медицины, науки и техники [1, 2]. В типовых конструкциях сенсоров плотности теплового потока теплота проходит через плоскую пластину из резины или полимера, внутри которой находятся металлические термопары, ориентированные по нормали к горячей и холодной поверхностям [2]. Возникающий градиент температуры пропорционален плотности теплового потока в среде и преобразуется в электрический сигнал. Основной недостаток таких сенсоров — низкая чувствительность вследствие малости коэффициента термоЭДС в металлах.

Повышения чувствительности и уменьшения габаритных размеров сенсоров плотности теплового потока можно достичь применением полупроводниковых термопар, сформированных на профилированном основании [3, 4]. Такие сенсоры имеют особенности конструкции и характеристик по сравнению с сенсорами, регистрирующими поток излучения [5, 6], и поэтому нуждаются в специальном рассмотрении вопросов проектирования.

Ранее была описана простейшая модель кремниевого сенсора плотности теплового потока [3, 4]. В настоящем сообщении представлена более точная конечно-элементная модель чипа сенсора, которая использована для калибровки чувствительности термопар сенсора. Возможность такой калибровки за счет дополнительных элементов, встроенных в сенсор, является принципиально новой особенностью, присущей сенсорам, создаваемым по технологии микросистемной техники (МСТ).

#### Конструкция и топология сенсора

Конструкция сенсора плотности теплового потока показана на рис. 1 (см. четвертую сторону обложки), в силу симметрии структуры показана четвертая часть сенсора. Главной частью сенсора является профилированный кристалл кремния с тонкой мембраной в центре. На мембране находятся термопары, электрически изолированные слоем оксида кремния от остальной части кристалла. Термопары расположены радиально на поверхности мембраны и имеют горячие концы вблизи центра, а холодные концы на толстой части (рамке) кристалла. Корпус сенсора содержит горячую и холодную крышки, тепловая развязка которых обеспечивается теплоизолирующим кольцом. Обе крышки служат не только для защиты от механических воздействий, но и для выравнивания температуры вдоль их поверхности. Ключевой особенностью конструкции является наличие теплопровода, позволяющего подводить тепловой поток, поступающий на горячую крышку к центральной части кремниевой мембраны. Эта деталь отсутствует в сенсорах, предназначенных для регистрации излучений. От центральной части тепловой поток движется параллельно поверхности мембраны с термопарами и уходит через рамку и холодную крышку. Тепловое сопротивление сенсора определяется в основном геометрией мембраны и им можно управлять в широких пределах.

Выходной сигнал сенсора формируется термопарами под влиянием градиента температуры на мембране. В рассматриваемом сенсоре имеется термобатарея из 36 последовательно соединенных термопар поликремний—алюминий, общие габаритные размеры кристалла  $10 \times 10$  мм и мембраны  $5 \times 5$  мм. На рамке имеются четыре терморезистора для контроля температуры холодных слоев термопары. Топология центральной части чипа сенсора приведена на рис. 2.

В состав электрической схемы, помимо термопар, входят два разогревающих резистора  $R_1$  и  $R_2$ , расположенных симметрично в центральной части мембраны. При подаче определенной мощности на разогревающие резисторы можно искусственно



Рис. 2. Топология центральной части чипа сенсора плотности теплового потока:

*I*— разогревающий резистор  $R_1$ ; *2*— разогревающий резистор  $R_2$ ; *3*— горячий спай тестируемой термопары

создать заданный градиент температуры на мембране и провести калибровку чувствительности термопар или выходного сигнала сенсора. Необходимость калибровки определяется высокими требованиями к надежности работы сенсора.

В данной работе обсуждаются особенности калибровки чувствительности термопар сенсора как необходимого этапа определения преобразовательной характеристики устройства в целом.

#### Конечно-элементная модель чипа сенсора

Чип сенсора теплового потока имеет сложную трехмерную структуру, содержащую профилированную кремниевую структуру, включающую рамку и мембрану, изолирующий слой диоксида кремния, четыре батареи термопар поликремний—алюминий и пассивирующее покрытие. Распределение температуры по кристаллу может быть получено лишь численными методами при определенных исходных приближениях. В случае моделирования внешнего теплового потока можно рассматривать четвертую часть чипа в силу симметрии как самой структуры, так и граничных условий.

При моделировании температурного поля отдельного чипа с разогревающими резисторами использовалась половина реальной структуры, так как в этом случае источник теплоты смещен от центра мембраны, что понижает симметрию граничных условий.

В данной работе расчеты распределения температур были выполнены методом конечных элементов (МКЭ) с применением пакета ANSYS (версия 11). При моделировании принимались смешанные граничные условия: в объеме разогревающих резисто-

ров выделялась заданная мощность  $P = \frac{U^2}{R} = \text{const}$ , а на нижнем основании рамки температура принималась постоянной и равной нулю.

В расчетной модели учитывался только кондуктивный механизм теплообмена и пренебрегалось конвективной и радиационной составляющими. Отсутствие конвективной составляющей соответствует случаю измерения характеристик чипа сенсора в вакууме, что легко может быть достигнуто в эксперименте. Вклад в температурное распределение радиационной составляющей — менее 0,2 %. Оценка влияния излучения будет рассмотрена ниже.

Для создания конечно-элементной сетки использовались библиотечные элементы Solid-90, содержащие 20 узловых точек. Плотность сетки варьировалась в зависимости от требуемой точности счета — на мембране она была выше, чем на рамке чипа. Проблема сопряжения сетки мембраны с сеткой разогревающих резисторов, имеющих форму меандра, была решена с помощью введения элементов произвольной формы. Стандартная расчетная модель содержала около 150 тыс. элементов. Для контроля были проведены расчеты на сетке, содержащей 300 тыс. элементов, при этом отличия результатов счета оказались менее 1 %.



Рис. 3. График зависимости температурного перегрева  $\Delta T = T(x, y) - T_0$  от расстояния до центра мембраны: 1 -резистор-прямоугольник, 2 -резистор-меандр

Моделирование показало, что резистор, имеющий форму меандра, можно аппроксимировать простым прямоугольником, так что асимптотически распределения температуры совпадают. Это существенно упрощает расчеты температурного поля на мембране. На рис. 3 приведено распределение температурного перегрева  $\Delta T = T(x, y) - T_0$  возле края резистора реальной и упрощенной (прямоугольной) формы и степень их соответствия при подаваемой мощности на резистор P = 147 мВт и толщине мембраны  $h_{\rm M} = 12$  мкм. Начало отсчета на рис. 3 выбрано на центре мембраны,  $T_0$  — температура рамки кристалла. При удалении от края разогревающего резистора на расстоянии около 50 мкм значения температур перегревов практически совпадают. Замена меандра на прямоугольники позволила сократить число элементов модели до 28 тыс. при той же точности вычислений.

#### Калибровка термопар

Погрешности расположения термопар на кристалле ввиду особенностей фотолитографии и профилирования мембраны и технологический разброс параметров материалов делают желательным определение чувствительности термопар сенсора экспериментальным путем. Технология МСТ открывает для этого естественный путь с помощью одного или нескольких разогревающих резисторов, встроенных в мембрану. Управляя их джоулевым разогревом можно создавать на мембране температурные перегревы, значения которых можно определить с помощью математического моделирования. Комбинируя расчетные данные по перегревам и экспериментальные данные по выходному сигналу термопар, можно определить чувствительность не только термопар на отдельном кристалле, но и всего сенсора.

В настоящей работе рассмотрена калибровка чувствительности термопар с помощью двух разогревающих резисторов, смещенных на одинаковые расстояния относительно центра квадратной мембраны сенсора теплового потока. Применение двух разогревающих резисторов предпочтительнее использования одного резистора и двух термопар [7], поскольку исключает неидентичность термопар.

В предлагаемой методике предполагается, что рамка кристалла, на которой находятся холодные концы термопар, присоединена к термостату  $T_0 = \text{const}$ , а выходной сигнал термопары квадратично зависит от перегрева  $\Delta T = T - T_0$ :

$$U_i = \alpha (\Delta T)_i + \beta (\Delta T)_i^2, \qquad (1)$$

где T — температура горячего спая;  $\alpha$ ,  $\beta$  — линейный и квадратичный коэффициенты термоЭДС; i = 1, 2 и соответствует ближнему и дальнему расположению разогревающего резистора относительно калибруемой термопары.

На первом этапе калибровки рассчитывается температура перегрева горячего спая в соответствии с расположением термопары и размерами кристалла при поочередном включении резисторов  $R_1$  и  $R_2$  и выбранном наборе мощностей разогрева. Местоположение термопары играет существенную роль, поскольку в отличие от приведенного в работах [7, 8], температурное поле квадратной мембраны двумерное. На рис. 4 (см. четвертую сторону обложки) приведены калибровочные кривые для определения перегревов термопары, расположенной на оси симметрии квадрата, для двух значений мощностей разогрева. При расположении горячего спая, например в точке x = 0,5 мм, по линиям a-b и a-c находятся соответствующие перегревы.

На втором этапе калибровки из измерений сигнала термопары при поочередном включении резисторов  $R_1$  и  $R_2$  и решения системы уравнений (1) определяются температурные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ термопары. Использование нескольких значений мощности разогрева позволяет повысить достоверность определения коэффициентов за счет статистической обработки полученных значений.

Правильность численного моделирования перегревов, что важно для калибровки, можно оценить из отношения сигналов термопары, когда включены поочередно  $R_1$  и  $R_2$ . Из уравнения (1) следует:

$$\frac{U_1}{U_2} = k \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2},\tag{2}$$

где  $k = \frac{\alpha + \beta \Delta T_1}{\alpha + \beta \Delta T_2}.$ 

Для небольших перегревов, когда  $\alpha \gg \beta \Delta T_i$ , имеем  $k \approx 1$ . В этом случае отношение сигналов термопары (экспериментально измеряемая величина) должно быть равно отношению перегревов (расчетная величина).

Для корректного определения отношения перегревов необходимо оценить вклад теплообмена излучением. Критерий Био [9] показывает относительный вклад теплоизлучения по сравнению с теплопроводностью:

$$Bi = \frac{\alpha_{\rm H} R^2}{h\lambda},\tag{3}$$

где  $\alpha_{\rm H}$  — коэффициент теплоизлучения; R — характеристический размер мембраны; h — ее толщина;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности кремния.

Для оценки (3) можно принять типичные значения размеров мембраны h = 12 мкм, R = 2,5 мм, коэффициент теплопроводности кремния  $\lambda = 96,3$  Вт/(м·К) [10] и перегрев  $\Delta T < 40$  °C.

Для такого перегрева и коэффициента серости окисленного кремния  $\varepsilon \approx 0,6$  коэффициент теплоизлучения оказывается равным  $\alpha_{\rm H} = 4,24$  Вт/( ${\rm M}^2 \cdot {\rm K}$ ) [9], что приводит к значению критерия Био  $Bi \approx 0,023$ . Малость критерия позволяет пренебречь теплопотерями на излучение. Численную оценку влияния излучения проще всего выполнить для круглой мембраны с площадью, равной квадратной, и центральным кольцевым разогревающим резистором, используя аналитические результаты, полученные в работе [11]. Подставляя туда найденное значение критерия *Bi* получается, что максимальное отличие температуры мембраны при учете и без учета теплоизлучения не превышает 0,2 %.

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

В эксперименте исследовали термопары поликремний—алюминий и применяли поликремниевые разогревающие резисторы. Поликремниевые слои были выращены в стандартном РПД-процессе и после легирования бором имели поверхностное сопротивление  $\rho_s = 100$  Ом/кв и концентрацию дырок  $p = 8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Сопротивление разогревающих резисторов составляло  $R_{\rm H} = 2,7$  кОм, а расстояние между центрами горячего спая термопары и разогревающими резисторами равнялось 260 и 620 мкм.



1 — при включенном разогревающем резисторе  $R_1$ ; 2 — при включенном разогревающем резисторе  $R_2$ 

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2012 -



Рис. 6. Зависимость выходного сигнала термопары от перегрева

На рис. 5 приведена вольт-ваттная характеристика термопары при поочередном включении разогревающих резисторов.

Расстояние в 360 мкм между центрами резисторов и мощности около 100 мВт оказывается вполне достаточно для отчетливого разделения характеристик и выявления их особенностей, в частности нелинейности. Нелинейность связана с температурной зависимостью коэффициента термоЭДС, что для небольших перегревов отражено в квадратичной форме уравнения (1).

На рис. 6 приведена зависимость выходного сигнала термопары от перегрева в форме  $\frac{U}{\Lambda T} = \alpha +$ +  $\beta \Delta T$ , которая позволяет определить линейный и квадратичный коэффициенты термоЭДС по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона. При переходе от мощности к температуре использовались результаты численного моделирования. В рассматриваемом интервале перегревов калибруемая термопара сенсора имеет коэффициенты  $\alpha = 127 \pm 4$  мкВ/К,  $\beta = 0.2 \pm 0.03$  мкВ/К<sup>2</sup>, что для выбранного уровня легирования согласуется по величине α с литературными данными [11]. Такие значения коэффициентов термоЭДС соответствуют нелинейности преобразовательной характеристики термопары  $\gamma = 2.7$  % при перегреве 18 °C, что необходимо учитывать при калибровке сенсора.

Малость квадратичного коэффициента в обеспечивает выполнение неравенства  $\beta \Delta T \ll \alpha$ . При перегревах в эксперименте  $\Delta T_1 = 20$  °С и  $\Delta T_2 = 13$  °С в формуле (2) множитель k = 1,001 и отношение выходных сигналов на рис. 5, соответствующих разным резисторам, должно быть равно отношению перегревов. Из рис. 5 следует, что  $U_1/U_2 = 1,49 \pm 0,02$ , а моделирование дает отношение перегревов  $\Delta T_1 / \Delta T_2 = 1,53$ . Соответствие между экспериментальными и расчетными данными таким образом составляет 2,7 %, и его следует признать хорошим, учитывая, что реальные термопары имеют спаи конечных размеров, в пределах которых температура усредняется, и возможно влияние технологических факторов, таких как погрешдвусторонней фотолитографии, ность неравномерность толщины мембраны и т. д. Согласие между расчетными и экспериментальными

данными подтверждает эффективность применения разогревающих резисторов для калибровки термопар на чипе.

#### Заключение

Предложена методика калибровки термопар сенсора теплового потока, созданного по микросистемной технологии, с помощью двух интегральных разогревающих резисторов, расположенных вблизи центра мембраны. Предложенная методика позволяет определить линейный и квадратичный коэффициенты термоЭДС термопары алюминий поликремний, эти коэффициенты для рассматриваемого сенсора оказались равны  $\alpha = 127 \pm 4$  мкB/K и  $\beta = 0,2 \pm 0,03$  мкB/K<sup>2</sup>.

Распределение температуры, найденное с помощью предложенной конечно-элементной модели, согласуется в пределах 2,7 % с экспериментальными данными по выходному сигналу термопар.

Замена сложной формы разогревающего резистора на прямоугольную при калибровке позволяет сократить число элементов модели приблизительно в 5 раз без потери точности.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, государственный контракт № 7892/11412р.

#### Список литературы

1. **Hukseflux** Thermal Sensors, Application and Specification Heat Flux Sensors [электронный документ] URL: http://www.hukseflux.com/downloads/thermalScience/applicA ndSpec.pdf, проверено 15.08.2011.

2. **HFM** heat flux microsensor [электронный документ] URL: http://www.vatell.com/hfm.htm, проверено 15.08.2011.

3. Гридчин В. А., Лобач О. В. Тепловая модель сенсора плотности теплового потока // Материалы 1-й Международной школы-семинара по фундаментальным проблемам микро- и наносистемной техники (MNST) / Под. ред. А. В. Гридчина. Новосибирск: Изд. НГТУ, 2008. С. 55–58.

4. Гридчин В. А., Лобач О. В., Дикарева Р. П. Численное моделирование сенсора теплового потока // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 4. С. 13—16.

5. Van Herwaarden A. W., van Duyn D. C., van Oudheusden B. W., Sarro P. M. Integrated Thermopile Sensors // Sensors and Actuators. 1989. A21-A23. P. 621–630.

Actuators. 1989. A21-A23. P. 621–630. 6. Schieferdecker J., Quad R., Holzenkaempfer E. Infrared Thermopile Sensors with High Sensitivity and Very Low Temperature Coefficient // Sensors and Actuators. 1995. A46-47. P. 422–427.

7. **Irace A., Serro P. M.** Measurement of thermal conductivity and diffusivity of single and multilayer membranes // Sensor and Actiators. 1999. A26. P. 323–328.

8. Nguyen M. T., Doetzel W. Asymmetrical Locations of Heaters and Sensors Relative to Each Other Using Heater Arrays: a Novel Method for Designing Multi-Range Electronic Mass-Flow Sensors // Sensor and Actuators. 1997. A62. P. 506–512.

9. Дульнев Г. Н., Семяшкин Э. М. Теплообмен в радиоэлектронных аппаратах. М.: Энергия, 1968. 360 с.

10. Баранский П. Н., Клочков В. П. Полупроводниковая электроника: справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 203 с.

11. **Volklein F.** Review of the thermoelectric efficiency of bulk and thin film membranes // Sensors and materials. 1996. V. 8, N 6. P. 389–408.

# Материаловедческие и технологические основы МНСТ

#### УДК 535.5

#### Н. Д. Абросимова,

В. К. Смолин, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ФГУП "ФНПЦ НИИ измерительных систем им. Ю. Е. Седакова", г. Нижний Новгород, e-mail: niiis@niiis.nnov.ru

#### ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОСТРУКТУР "КРЕМНИЙ-НА-ДИЭЛЕКТРИКЕ"

Поступила в редакцию 25.04.2012

Рассмотрены вопросы контроля приборных слоев полупроводниковых гетероструктур с использованием метода эллипсометрии. Показана информативность разработанных методик.

**Ключевые слова:** эллипсометрия, структуры КНД, КНС, КНИ

В современной микро- и наноэлектронике широко используются структуры "кремний-на-диэлектрике" (КНД), в основном в двух модификациях — "кремний-на-изоляторе" (КНИ) и "кремний-на-сапфире" (КНС). Толщина приборного слоя Si в этих структурах составляет 0,05...5 мкм, а изолирующего слоя SiO<sub>2</sub> — 0,2...0,5 мкм [1—3]. Малая толщина приборного слоя практически не позволяет определять его электрофизические параметры, и, таким образом, повышается удельный вес и "ответственность" иных методов контроля.

Эллипсометрическая диагностика указанных гетероструктур является эффективным методом контроля параметров приборного слоя Si, изолирующего слоя и границ раздела [4—5]. Степень изменения параметров поляризации определяется толщинами пленок d, показателями преломления n и коэффициентами поглощения, которые несут информацию о структуре и элементном составе исследуемой композиции.

Развитие любого метода измерений базируется на решении задач повышения точности и разрешающей способности, повышения информативности, снижения трудоемкости и времени измерений.

Для повышения точности эллипсометрических измерений используют такие приемы, как модуляция интенсивности света, сканирование по длинам волн, возбуждение в контролируемой среде мощной накачкой нелинейных эффектов и др. [4].

При использовании стандартизированных средств измерения повышение информативности контроля обеспечивалось применением трех групп измерительных процедур:

• нестационарной эллипсометрии;

- нетермической активации структурно-чувствительных слоев исследуемых гетероструктур;
- ориентационной эллипсометрии.

Актуальность решения задач повышения информативности контроля обусловлена тем, что структуры могут содержать скрытые дефекты, не выявляемые при обычных условиях измерения, однако оказывающие влияние на параметры изделий в активируемых технологических процессах изготовления и при эксплуатации.

*Нестационарная эллипсометрия.* Суть нестационарной эллипсометрии заключается в измерении эллипсометрических характеристик оптических сред в различные моменты времени при соответствующей активации релаксационных процессов; предполагается, что время релаксации значительно больше времени измерения. Одним из факторов, стимулировавших развитие методов нестационарной эллипсометрии для анализа дефектности диэлектрических пленок, явилась наблюдаемая низкотемпературная нестабильность оптических характеристик термически выращенного диоксида кремния, обусловленная релаксационными процессами в подсистеме микродефектов пленки.

В работе [6] исследовано влияние нагрева и охлаждения структур Si-SiO<sub>2</sub> в диапазоне температур 290....340 К, в котором сохраняется стабильность фазового состава диоксида кремния, на показатель преломления и толщину пленок SiO<sub>2</sub> при эллипсометрических измерениях. Было установлено, что нестабильность оптических свойств обусловлена пористостью пленок, причем низкотемпературная релаксация *n* и *d* может быть описана двумя возможными механизмами структурных превращений в SiO<sub>2</sub>. Первый из них играет доминирующую роль в изменениях показателя преломления и связан с трансформацией микропор, в частности, с активацией процессов роста растворения дефектов за счет диффузионного перераспределения неравновесных вакансий, например кислородных. Второй механизм, действие которого превалирует в процессах, изменяющих оптическую толщину пленок, связан с перераспределением примесей и дефектов вблизи границы раздела Si-SiO<sub>2</sub>, так как при нагреве структуры происходит частичное увеличение толщины за счет диффузионного размытия профиля распределения быстро диффундирующих примесей и дефектов, одновременно сопровождающееся уменьшением коэффициентов преломления и поглощения вблизи границы раздела.

Методика контроля пористости пленок диоксида кремния, основанная на результатах работы [7], обеспечивает пороговую чувствительность измерений 10...15 пор · см<sup>-2</sup>. Для контроля плотности пор на уровне 4...5 пор · см<sup>-2</sup> пластины перед измерениями выдерживают в течение 10...15 мин в этиловом спирте при температуре 320...550 К. Нагрев структуры во время эллипсометрических измерений сопровождается испарением спирта и соответствующим резким уменьшением интегрального показателя преломления на величину, пропорциональную плотности пор.

Нетермическая активация структурно-чувствительных слоев исследуемых гетероструктур. Активация дефектов может быть достигнута путем квазиимпульсного изменения упругодеформированного состояния объекта при обработке [8-9]. В качестве одного из способов нетермической активации перестройки дефектов можно использовать ультразвуковую обработку. Разработанная методика контроля дефектности пленок кремния структур КНС заключается в том, что перед эллипсометрическими измерениями структуры подвергают обработке ультразвуком частотой 20...40 кГц в течение 1...5 мин в химически неактивной жидкости (деионизованная вода, изопропиловый спирт), при комнатной температуре [9]. Использование частотного диапазона vльтразвуковых колебаний 20...40 кГп. во-первых. обеспечивает приемлемый уровень давления в кавитирующей жилкости. при котором не возникают новые дефекты, а во-вторых, позволяет использовать оборудование, применяемое в процессах электронного производства для отмывки деталей.

Методика апробировалась на структурах КНС, в которых гетероэпитаксиальная пленка кремния толщиной 0,6 мкм выращивалась по силановой технологии на подложках сапфира толщиной 540 мкм с ориентацией (0112). В качестве критерия дефектности пленок кремния использовалось отношение суммарной площади областей на поверхности пленок, в которых показатель преломления при нагревании оставался постоянным в пределах точности измерений  $\pm 0,1\%$  (т. е. площади бездефектных областей), к общей площади исследовавшейся поверхности, которая варьировалась от 2 до 3,5 см<sup>2</sup>. Площадь сечения зондирующего луча эллипсометра составляла 0,64 мм<sup>2</sup>, а шаг сканирования образцов 1...1,2 мм.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеновских измерений (определялось соответствие показателя преломления в областях измерения значению полуширины дифракционных пиков (0004) от пленки кремния, полученных на дифрактометре ДРОН-4М).

При облучении рентгеновским излучением структурные дефекты (дислокации, кластеры, комплексы собственных точечных дефектов и примесей) в приборном слое структур КНС претерпевают трансформацию, которая выражается в изменении их спектра, концентрации и профилей пространственного распределения по объему эпитаксиального слоя. Процессы, происходящие в эпитаксиальной пленке (изменение зарядового состояния дефектов в поле ионизирующего излучения, упругие волны в подложке, амплитуда которых может превышать критические напряжения консервативного перемещения дислокаций в кремнии), а также высокий уровень статических механических напряжений в пленках гетероструктур и взаимодействие между дефектами, приводят к изменению плотности пленки — при выходе дислокаций на свободную поверхность плотность увеличивается, а при образовании дислокаций уменьшается; соответственно, изменяется показатель преломления. Выбор диапазона энергии и дозы рентгеновского облучения (60...159 кэВ, (2,5...4,0)  $\cdot$  10<sup>-4</sup> Кл  $\cdot$  кг<sup>-1</sup>) обусловлен, с одной стороны, точностью измерения показателя преломления, а с другой — недопустимостью загрязнения пленки фоновыми примесями, которые диффундируют из подложки при ее радиолизе.

**Ориентационная эллипсометрия.** В [10] предложен метод эллипсометрического контроля дефектности гетероэпитаксиальных пленок кремния на диэлектрических подложках по изменению показателя преломления при различных положениях структуры, устанавливаемых путем ее вращения. В [10] эллипсометрические характеристики структуры измерялись в восьми положениях с дискретностью 45° вокруг оси, совпадающей с нормалью к поверхности. По полученным значениям определяли коэффициент анизотропии *А* по формуле

$$A = 1 - \frac{n_{\min}}{n_{\max}},$$

где  $n_{\min}$ ,  $n_{\max}$  — минимальное и максимальное значения показателя преломления. При значении коэффициента анизотропии более 0,16...0,17 структуры КНС с толщиной приборного слоя 0,3 мкм забраковываются, так как соответствующий уровень упругих напряжений составляет 0,5...0,6 ГПа, что приводит к разрушению структуры при дальнейших технологических операциях изготовления.

При апробации приведенных методик измерения проводили на автоматизированных эллипсометрах типа ЛЭФ-601 и ЛЭФ-753. Модель структуры КНС представлялась как трехслойная: слой естественного диоксида кремния (внешняя граница), слой кристаллического кремния и переходный слой, состоящий из аморфной и поликристаллических фаз (кремний, алюмосиликаты). Измерения многоугловым методом на углах 60°, 65° и 70° в четырех точках поверхности пленки с последующим усреднением с доверительной вероятностью 0,95 позволили определить величину переходного слоя, которая при толщине приборного слоя 300 нм в зависимости от условий обработки составила 75...95 нм (изготовители: ЗСК "Монокристалл", г. Ставрополь; ОАО "Элма", г. Зеленоград).

#### Список литературы

1. **Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н.** Кремний — материал наноэлектроники. М.: Техносфера, 2007. 352 с.

2. Красников Г. Я., Зайцев Н. А. Система кремний — диоксид кремния субмикронных СБИС. М.: Техносфера, 2003. 384 с.

3. Козлов Ю. Ф., Зотов В. В. Структуры кремния на сапфире: технология, свойства, методы контроля, применение: учеб. пособие. М.: МИЭТ, 2001. 140 с.

4. Азаам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 584 с.

5. Гавриленко В. П., Зайцев С. А., Кузин А. Ю. и др. Эллипсометрическая характеризация структур Si—SiO<sub>2</sub> // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 2. С. 42–45.

6. Захаров Л. М., Скупов В. Д. Низкотемпературная нестабильность оптических констант пористых пленок термического диоксида кремния // Микроэлектроника. 1995. Т. 24, № 3. С. 192–194.

7. Виноградов А. С., Гуденко Б. В., Орловская С. А. и др. Способ контроля дефектности пленок диоаксида кремния на кремниевых подложках. Патент РФ №2127927, опубл. 20.03.99.

8. Кормишина Ж. А., Скупов В. Д., Смолин В. К. Влияние ультразвуковой очистки поверхности на микродефектную структуру кристаллов кремния // Новые промышленные технологии. 1999. Вып. 1—2. С. 9—12.

9. Латышева Н. Д., Скупов В. Д., Смолин В. К. Способ контроля пленок кремния на диэлектрических подложках. Патент РФ № 2150158 БИ № 17-2000.

10. **Малков А. Ю., Скупов В. Д., Смолин В. К.** Способ контроля дефектности пленок кремния на диэлектрических подложках. Патент РФ № 2256256.

# Системы на кристалле

УДК 621.396.677.3

П. П. Мальцев, д-р техн. наук, директор,
А. П. Лисицкий, канд. техн. наук, нач. отдела,
А. Ю. Павлов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
Н. В. Щаврук, инж.-исследователь,
Н. В. Побойкина, патентовед,
В. Д. Хачатрян, лаборант,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН, e-mail: liant2@yandex.ru

#### ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЭМС-ВАРАКТОРОВ С ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ УПРАВЛЕНИЕМ В GaAs-TEXHOЛOГИИ

#### Поступила в редакцию 24.05.2012

Приведен обзор возможных технических решений варакторов, выполненных в виде конденсаторов переменной емкости по технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС). Дана оценка пригодности этих решений и возможности их изготовления на подложках арсенида галлия в целях обеспечения интеграции МЭМСваракторов с СВЧ приборами на одном кристалле с использованием одних технологических приемов. Данная интеграция позволит создавать систему на кристалле (СнК), что обеспечит экономическую выгоду и уменьшит размеры системы в целом.

**Ключевые слова:** микроэлектромеханические системы (МЭМС), СВЧ монолитная интегральная схема (МИС), варактор, радиочастота, варактор с переменным диэлектриком, варактор с переменной площадью, варактор с переменным зазором, система на кристалле

#### Введение

За последние десятилетия в области микроэлектромеханики произошел значительный качественный скачок, связанный с применением групповой технологии для изготовления микроэлектромеханических систем (МЭМС). В настоящее время наиболее эффективным является реализация элементов МЭМС в составе монолитных сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств, т. е интеграция МЭМС с СВЧ приборами на одном кристалле, создание систем на кристалле (СнК). При этом достигается снижение размеров и массы СВЧ устройств, повышение надежности, уменьшение потребляемой мощности и стоимости. Обзор по применению МЭМС в системах связи приведен в работе [1].

Таким образом, технологический процесс создания СВЧ монолитных интегральных схем (МИС)

должен обеспечивать также и создание МЭМС. В настоящее время коммерческие потребности привели к интенсивному развитию технологии и конструкций МЭМС в рамках кремниевой технологии СВЧ МИС. Задача данной работы — анализ возможностей использования созданных для кремниевой технологии МЭМС структур для реализации их в технологическом процессе для GaAs.

Монолитные полупроводниковые варакторы, выполненные как обратно смещенный переход на подложках из кремния или арсенида галлия, не удовлетворяют требованиям высокой добротности и низкого уровня шума. МЭМС-варакторы (конденсаторы с электрически управляемой емкостью) обладают более высокой добротностью и большим диапазоном перестройки емкости (обозначаемая как настройка  $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$  (диапазон перестройки, *tuning range*).

#### Основные типы МЭМС-варакторов

Емкость плоского конденсатора с двумя электродами площадью *A* и зазором *d* определяется (без учета краевых эффектов) по формуле

$$\mathbf{C} = \varepsilon A/d,\tag{1}$$

где є — диэлектрическая проницаемость среды между электродами.

Для изменения емкости можно варьировать тремя величинами —  $\varepsilon$ , A и d. Соответственно существуют три типа МЭМС-варакторов: с изменением диэлектрических слоев между электродами; с изменением перекрываемой площади электродов; с изменением зазора между электродами [2, 9]. Для реализации механического перемещения элементов используют электротермические, пьезоэлектрические и электростатические принципы управления (наиболее широко используемые). Электротермические и пьезоэлектрические варакторы позволяют получить высокие значения настройки, равной отношению  $C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$  (до 2,7 [3] и до 3,1 [4]), добротности (200...300 для 10 ГГц [3, 4]) и линейные C-V-характеристики. Однако при данном типе перемещений МЭМС-варактор потребляет энергии много больше, чем при электростатическом типе управления.

Следует также разделять МЭМС-варакторы с общими и раздельными электродами для СВЧ сигналов и управляющего напряжения.

#### МЭМС-варакторы с переменным диэлектриком

Эта функциональная схема описана в работе [5] (рис. 1). Подвижный диэлектрик 2 (нитрид кремния) подвешен между двумя обкладками конден-



1 — пружинный подвес; 2 — подвижный диэлектрик; 3 — верхний электрод; 4 нижний электрод



сатора 3, 4 и прикреплен к подложке вне обкладок конденсатора на пружинящем подвесе 1 и при воздействии электростатического поля может перемещаться параллельно обкладкам. При подведении к обкладкам 3, 4 постоянного разностного потенциала в электростатическом поле диэлектрик 2 электризуется, вследствие чего меняется энергия конденсатора, и система переходит в новое равновесное состояние после передвижения диэлектрика 2 в новое положение, ограничиваемое пружинным подвесом 1.

#### МЭМС-варакторы с переменной областью перекрытия

Этот тип варактора представляет собой гребенку (рис. 2). Один из гребней неподвижен, в то время как другой может двигаться к ней и обратно [6] на гибком пружинящем закреплении [7]. Когда подвижный гребень меняет свое положение, перекрытие области пальцев гребенки также изменяется, что приводит к изменению емкости. Для увеличения емкости целесообразно выполнять гребенки с максимальной высотой (т. е. изготавливать по сути непланарные структуры). Обычно такие варакторы по технологическим соображениям выполняют из поликристаллического кремния. Так как сопротивление поликристаллического кремния является сравнительно высоким, добротность варактора получается небольшой по сравнению с добротностью варактора с металлическими проводниками. Для повышения добротности изготовляют металлические гребни варакторов с использованием технологического метода LIGA или дорогостоящей литографии с высоким аспектом пропорции (т. е. отношением скоростей травления в вертикальном и горизонтальном направлениях).



Рис. 2. Вид сверху гребенчатого варактора (подвижный гребень показан черным)

#### МЭМС-варакторы с переменным зазором

МЭМС-варактор с переменным зазором между электродами имеет подвешенный электрод в виде подвижной мембраны (фиксированной с одной или двух сторон) и неподвижного нижнего электрода, играющих роль обкладок конденсатора. Эти МЭМС подобны по структуре МЭМС-коммутаторам с управлением контактом между подвижным и



Рис. 3. Функциональная схема варактора с параллельными электродами: 1 — воздушная амортизация; 2 — подвес; 3 подвижная мембрана (подвешенный электрод); 4 — неподвижный электрод

неподвижным электродами (рис. 3) [8]. В начальном состоянии (при отсутствии управляющего напряжения) подвешенный электрод неподвижен. При увеличении напряжения между мембраной и нижним электродом мембрана перемещается, и при противодействии механических сил подвеса система переходит в новое положение равновесия при новом зазоре между мембраной и нижним электродом и, следовательно, при новой емкости МЭМС-варактора.

### Двухэлектродный МЭМС-варактор с переменным зазором

Конструкция и принципиальная схемы двухэлектродного МЭМС-варактора с электростатическим управлением (рис. 4) и его *С*—*V*-характеристики (рис. 5) представлены в работах [10, 11].

Нижний электрод устройства механически закреплен на кремниевой подложке, верхний подвижный электрод подвешен над нижним с помощью подвеса, обладающего механической упругостью и закрепленного на восьми опорах, он также выполнен из поликремния, покрытого слоем золота. При создании разности потенциалов между электродами 2 и 4 электростатическая сила вынуждает подвешенный электрод притягиваться к нижнему до наступления равновесия между электростатической



Рис. 4. Двухэлектродный МЭМС-варактор с электростатическим управлением:

*а* — конструкция; *б* — функциональная модель; *I* — опоры, *2* — неподвижный электрод; *3* — подвес; *4* — подвижный электрод



Рис. 5. Типовая *С*-*V*-характеристика двухэлектродного МЭМСварактора



Рис. 6. Конструкция МЭМС-варактора с диэлектрической изоляцией. Показан случай максимального приближения верхнего электрода к нижнему. Штриховой линией показано исходное положение верхнего электрода:

1 — область соприкосновения верхнего электрода с диэлектриком на нижнем электроде; 2 — отверстия в мембране; 3 — верхний электрод; 4 — опора (диэлектрическая прокладка); 5 слой диэлектрика; 6 — нижний электрод; 7 — изолирующий слой; 8 — подложка

силой и механической силой упругости подвеса. Значение *x* соответствует уравнению:

$$kx = \frac{1}{2} \frac{dC_{3a3}}{dx} U^2 = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon S U^2}{(d+x)^2},$$

где k — коэффициент упругости подвеса; U — управляющее напряжение; S — площадь электрода; d — зазор между электродами в момент отсутствия разности потенциалов;  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная среды [12]. Это уравнение определяет нелинейный характер C—V-характеристики.

Для избежания "слипания" (нежелательного контакта электродов) и обеспечения большего диапазона перемещения подвижного электрода между электродами (обкладками конденсатора) формируют диэлектрический слой [13, 14]. Пример такого МЭМС-варактора показан на рис. 6, он имеет нижний электрод 6, сформированный на изолирующем слое 7 и осажденный на нем диэлектрик 5. Подвижный электрод 3 расположен на опоре 4. В данном МЭМС-варакторе допустим контакт электрода 3 с диэлектрическим слоем 5. Данный МЭМС-варактор имеет большой диапазон перестройки и высокую чувствительность.

#### Трехэлектродный МЭМС-варактор

Помимо двухэлектродных МЭМС-варакторов распространение получили трехэлектродные (рис. 7), имеющие преимущества по сравнению с рассмотренной выше конструкцией в настройке емкости. В рассмотренной выше работе [10] предложена одна из возможных конструкций трехэлектродного МЭМС-варактора с двумя зазорами (рис. 7).

Верхний и нижний электроды 2 и 5 неподвижны и механически закреплены, в то время как средний электрод 3 закреплен на упругих подвесах. При подаче соответствующего потенциала на неподвижные электроды относительно подвижного, электростатическая сила вызывает перемещение подвижного электрода в направлении вверх или вниз в зависимости от полярности потенциала. При этом приближение к неподвижному электроду приводит к увеличению емкости конденсатора, образованного данным электродом и подвижным электродом, а удаление, соответственно, — к уменьшению.

Данная конструкция увеличивает диапазон перестройки по сравнению с двухэлектродным МЭМС до 1,87 : 1.

Конструкция трехэлектродного МЭМС-варактора с прогибающимся электродом (обкладкой) описана в патенте [15]. Данный варактор (рис. 8) содержит первую неподвижную обкладку 4, вторую прогибающуюся обкладку 3, диэлектрический слой — накопитель заряда 2 и управляющий электрод 1. При подаче смещения на управляющий электрод вторая обкладка конденсатора прогибается и приближается или удаляется от первой обкладки в зависимости от полярности приложенного напряжения. Кроме того, предусмотрен диэлектрический слой 2 — накопитель заряда, представляющий поляризуемый диэлектрик,



Рис. 7. Трехэлектродный МЭМС-варактор с электростатическим управлением:

I — подвесы; 2 — верхний неподвижный электрод; 3 — подвижный электрод; 4 — углубление; 5 — нижний неподвижный электрод; a — конструкция (размеры приведены в микрометрах);  $\delta$  — функциональная модель



Рис. 8. МЭМС-варактор с прогибающимся электродом. Показан случай взаимного удаления обкладок:

1 — управляющий электрод; 2 — накопитель заряда; 3 — вторая прогибающая обкладка конденсатора;4 — первая неподвижная обкладка конденсатора



Рис. 9. МЭМС-варактор с планарным расположением неподвижной обкладки конденсатора и управляющего электрода: *1* — верхний электрод, подвешенный на четырех упругих под-

7 — верхний электрод, подвешенный на чепьрех упругих подвесах; 2 — нижний неподвижный электрод, расположенный на подложке; 3 — внешний нижний электрод, расположенный на подложке

обеспечивающий фиксацию мембраны при снятии управляющего напряжения.

Предлагается вариант трехэлектродного МЭМСварактора с планарным расположением неподвижной обкладки конденсатора и управляющего электрода [16, 17]. Предложена конструкция трехэлектродного МЭМС-варактора (рис. 9), исключающая "слипания" электродов. Электроды *1* и *2* формируют конденсатор переменной емкости; изменение потенциала между электродами *1* и *3* обеспечивает управление емкостью конденсатора *1–2*.

В данной работе оптимизированы зазоры между управляющими электродами 1 и 3 и электродами переменного конденсатора. Найдено, что для исключения "слипания" целесообразно выполнять  $d_1 < d_2$ . Реализована конструкция с  $d_1 = 2$  мкм,  $d_2 = 3$  мкм. Максимальный диапазон изменения емкости составил 69,8 % при максимальном управляющем напряжении 17 В.

Близкая конструкция трехэлектродного МЭМСварактора приведена в работе [18] (рис. 10). Данная схема позволяет увеличить максимальное управляющее напряжение, что расширяет диапазон перестройки емкости. Если зазор между управляющим нижним электродом 4 и подвешенным электродом 2 в 3 раза больше, чем зазор между внутренним электродом 3 и подвешенным электродом, максимальное управляющее напряжение подбирается ниже напряжения, при котором возникает нежелательный контакт между внутренним неподвижным 3 и подвешенным 2 электродами, надежно исключает "слипание" при влиянии погрешностей изготовления.

Для увеличения диапазона перестраиваемой емкости предложен вариант варактора, развивающий схему рис. 10 [19]. Реализация данного МЭМС-варактора представлена на рис. 11.

Вариация постоянного напряжения на управляющем электроде *6* приводит к тому, что верхний электрод перемещается и изменяет емкость линии входного сигнала.

При разработке СВЧ МИС необходимо выполнять корпусирование и герметизацию, при этом корпус может играть роль одной из обкладок конденсатора МЭМС-варактора. Одним из возможных путей повышения добротности является попутное вакуумирование устройства.

В работе [20] описан вариант герметизированного трехэлектродного варактора (конструкция аналогична приведенной на рис. 7), в котором верхний неподвижный электрод выступает в роли защитной "крышки" из никеля (рис. 12). Никель выбран благодаря его высоким механическим свойствам, электрической проводимости и технологичности. Варактор выполнен на стандартной кремниевой подлож-



Рис. 10. Функциональная модель МЭМС-варактора с двумя планарными электродами:

*I* — упругий подвес; *2* — подвешенный электрод; *3* — внутренний электрод, *4* — управляющий нижний электрод (кольцо в плане)



Рис. 11. Вариант МЭМС-варактора с двумя планарными электродами:

1 — подвижный верхний электрод; 2 — опора; 3 — воздушный зазор; 4 — изолирующий слой; 5 — подложка; 6 — боковой нижний управляющий электрод; 7 — центральный нижний электрод



Рис. 12. Конструкция вакуумированного МЭМС-варактора: 1 — подвижный электрод; 2 — крышка; 3 — диэлектрик; 4 — нижний электрод



Рис. 13. Варактор с герметизирующим уплотнением:

1 — подложка; 2 — первая обкладка конденсатора; 3 — гибкая мембрана; 4 — вторая обкладка конденсатора; 5 — первый электрод; 6 — герметизирующее уплотнение; 7 — второй электрод

ке, "крышка" прикреплена к подложке при температуре 230 °С под давлением  $10^{-3}$  кгс/см<sup>2</sup>, по краю "крышки" заливается расплавленный припой, который проникает на подложку. Как показало тестирование, герметизация и вакуумирование устройства позволяет в 10 раз повысить его добротность.

В патенте [21] предложен вариант МЭМС-варактора с герметизирующим уплотнением (рис. 13), представляющий пример структуры с раздельными электродами для СВЧ сигналов и управляющего напряжения. Этот варактор содержит подложку *1*, первую обкладку конденсатора *2*, сформированную на подложке, гибкую мембрану *3*, соединенную с подложкой, вторую обкладку конденсатора *4* и первый электрод *5*; герметизирующее уплотнение *6*, связанное с подложкой и имеющее второй электрод *7*, сформированный там, где расстояние между первой и второй обкладкой конденсатора (и, следовательно, емкость структуры) легко меняется при изменении напряжения, приложенного к электродам.

#### Анализ возможностей изготовления МЭМС-варакторов в рамках GaAs-технологии

В таблице представлены важнейшие характеристики для описанных выше МЭМС-варакторов. По уровню рабочего напряжения среди электростатических МЭМС лидирует гребенчатая структура. Но трехэлектродный МЭМС-варактор превосходит ее по значению настройки емкости.

Все описанные выше структуры МЭМС-варакторов, кроме гребенчатой, создаются типовыми технологическими операциями формирования проводящих и диэлектрических слоев. Особо следует рассмотреть вопрос изоляции нижнего электрода МЭМС-варактора от поверхностно легированной подложки GaAs. В кремниевой технологии роль изолятора играет оксид SiO<sub>2</sub>.

Технология СВЧ транзисторных гетероструктур на подложках GaAs, на которых формируются СВЧ МИС, предусматривает пассивацию (изоляцию) тонким слоем (120 нм) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом плазмохимического осаждения. Слой такой толщины не может исполнять роль разделительного диэлектрика. Возможно использование диэлектрика SiO<sub>2</sub>, однако для этого требуется дополнительное технологическое оборудование. Для изоляции МЭМС-устройства от подложки целесообразно выполнять травление проводящих слоев гетероструктуры в местах формирования МЭМСваракторов (создание так называемой мезы). Меза предусматривает удаление (травление) тонкого (50...100 нм) эпитаксиального слоя, под которым лежит нелегированный GaAs — диэлектрик с малыми потерями на СВЧ. Пример совместного монолитного исполнения транзистора и варактора с двумя планарными электродами (см. рис. 11) показан на рис 14.

Следует отметить, что технология СВЧ GaAs многозатворных НЕМТ-транзисторов предусматривает создание изолированных проводящих мостиков над проводниками, что позволяет формировать электроды конденсаторов МЭМС-варакторов в нескольких слоях на изолирующих опорах. Таким образом, технология гетероструктурных GaAs СВЧ МИС поз-

| Тип МЭМС-варактора   | Минимальная<br>емкость, пФ | Максимальная емкость, пФ | Настройка<br>емкости | Рабочее<br>напряжение, В | Добротность   |
|--|----------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|---|
| С переменным диэлектриком [5]<br>С переменной областью перекрытия<br>(гребенчатый) [9] | 1,21<br>2,48               | 1,3<br>5,19              | 1,074<br>2,92        | 010<br>05                | <i>Q</i> = 218 на 1 ГГц<br><i>Q</i> = 34 на 0,5 ГГц |
| С переменным зазором (электро-<br>статический двухэлектролный) [10,11]                 | 2,05                       | 3,2                      | 1,56                 | 04                       | <i>Q</i> = 20 на 1 ГГц                              |
| С переменным зазором (электростати-<br>ческий трехэлектролный) [18]                    | 1,53                       | 3,52                     | 2,3                  | 017                      | <i>Q</i> = 53 на 1 ГГц                              |
| С переменным зазором (электротерми-<br>ческий) [1]                                     | 0,9                        | 1,7                      | 1,9                  | 05                       | <i>Q</i> = 256 на 1 ГГц                             |
| С переменным зазором (пьезоэлектри-<br>ческий) [1]                                     | 0,1                        | 0,2                      | 2,0                  | 06                       | <i>Q</i> = 210 на 1 ГГц                             |



Рис. 14. Сечение МЭМС-варактора 9, приведенного на рис. 11, и гетероструктурного СВЧ НЕМТ-транзистора 8, изготовленных в рамках единой технологии

воляет создавать МЭМС-варакторы в рамках типовых операций технологического процесса. Применение единой GaAs-технологии позволяет на одном кристалле изготавливать монолитные CHK с CBЧ HEMT-транзисторами и МЭМС-варакторами.

#### Заключение

Обосновано, что двух- и трехэлектродный типы МЭМС-варакторов реализуемы в рамках GaAsтехнологии полевых НЕМТ-транзисторов. Гребенчатый тип МЭМС-варактора требует особых технологических приемов, в целом не окупаемых уровнем повышения характеристик.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.426.11.0032 от 31 мая 2011 г. по заказу Минобрнауки России.

#### Список литературы

1. **Park J. Y., Bu J. U., Lee J. W.** RF MEMS Devices for Wireless Applications // Journal of semiconductor technology and science. 2001. Vol. 1, N 1. P. 70–83.

2. **Heves E.** Realization of Micromachined-Electromechanical Devices for Wireless Communication Applications // Submitted to the Graduate School of Engineering and Natural Sciences in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Saban University. Springer. 2006. P. 127.

3. Feng Z., Zhang H., Gupta K. C., Zhang W., Bright V. M. Lee Y. C. MEMS-Based Series and Shunt Variable Capacitors for Microwave and Millimeter-Wave Frequencies // Sensors and Actuators A: Physical. 2001. Vol. 1. P. 256–265.

4. **Park J. Y., Yee Y. J., Nam H. J., Bu J. U.** Micromachined RF MEMS Tunable Capacitors Using Piezoelectric Actuators // IEEE Microwave Symposium Digest. 2001. Vol. 3. P. 2111–2114.

5. Jun-Bo Yoon, Nguyen C. T.-C. A High-Q Tunable Micromechanical Capacitor with Movable Dielectric for RF Applications // IEEE Int. Electron Devices Meeting. San Francisco. California. 2000. P. 489–492.

6. Yao J., Park S., DeNatale J. High Tuning Ratio MEMS Based Tunable Capacitors for RF Communications Applications // Solid-State Sensors and Actuators Workshop. 1998. P. 124–127.

7. Seok W. C. S., Chun K. A. Novel Linearly Tunable MEMS Variable Capacitor // J. Micromech. Microeng. 2002. Vol. 12, N 1. P. 82–86.

8. Nieminen H., Ermolov V., Nybergh K., Silanto S., Ryhanen T. Microelectromechanical Capacitors for RF Applications // J. Micromech. Microeng. 2002. Vol. 12, N 2. P. 177—186.

9. Варадан В., Виной К., Джозе К. ВЧ МЭМС и их применение. М.: Техносфера, 2004. 528 с.

10. **Dec A., Suyama K.** Micromachined Electro-Mechanically Tunable Capacitors and Their Applications to RF IC's // IEEE Transactions on microwave theory and techniques. 1998. Vol. 46, N 12. P. 2587–2596.

11. Dec A., Suyama K. A 1.9-GHz CMOS VCO with Micromachined Electromechanically Tunable Capacitors // IEEE Journal of solid-state circuits. 2000. Vol. 35, N 8. P. 1231–1237.

12. Колпаков Ф. Ф., Борзяк Н. Г., Кортунов В. И. Микроэлектромеханические устройства в радиотехнике и системах телекоммуникаций: учеб. пособ. Харьков: Нац. аэрокосм, ун-т "Харьк. авиац. ин-т". 2006. 82 с.

13. **Патент CIIIA** US6635919B1. High q-large tuning range micro-electromechanical system (MEMS) varactor for broadband applications / Melendez J. L., Lin T.-H., Williams B. / Oct. 21.2003.

14. **Патент США** US20040051156A1. Method of fabricating a high q-large tuning range micro-electromechanical system (MEMS) varactor for broadband applications / Melendez J.L., Lin T.-H., Williams B. / March 18.2004.

15. **Патент CIIIA** US6597560B2. Micro-electro-mechanical varactor and a method of making and using thereof/ Michael D. Potter / Jul. 22. 2003.

16. Jun. Z., Chang L., Schutt-Ainé J. E. Development of a Wide-Tuning-Range Two-Parallel-Plate Tunable Capacitor for Integrated Wireless Communication Systems // J. RF and Microwave CAE. N 2001. N 11. P. 322–329.

17. Jinghong C., Jun Z., Chang L., Schutt-Ainé J. E., Kang S.-M. K. Design and Modeling of a Micromachined High-Q Tunable Capacitor With Large Tuning Range and a Vertical Planar Spiral Inductor // IEEE Transactions on electron devices. 2003. Vol. 50, N 3. P. 730–739.

18. **Nieminen H., Ermolov V., Ryhanen T.** Microelectromechanical capacitor with wide tuning range // IEDM Tecnical Digest Int. 2001. P. 405–406.

19. **Патент США** US20110109383A1. MEMS varactors / Lan J.-H., Gousev E. P., Zhang W., Kothari M. / May 12.2011.

20. Chia-Hua C., Long-Sun H., Jen-Yi C., I-Lien L., Peizen C. A new integration of device-scale micropackaging with bidirectional tunable capacitors // MEMS'97. P. 234–237.

21. **Патент CIIIA** US7141989B1. Methods and apparatus for a MEMS varactor / Lianjun L. / Nov. 28.2006.

# Молекулярная Электроника и биоэлектроника

УДК 531.384:539.379:539.388:539.1.08

О. Е. Глухова\*, д-р физ.-мат. наук, проф., И. В. Кириллова\*, канд. физ.-мат. наук, доц., директор Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Г. Н. Маслякова\*\*, д-р мед. наук, проф., зав. каф., Е. Л. Коссович\*, программист, Д. А. Заярский\*, вед. инженер, А. А. Фадеев\*, ст. лаборант \*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный университет им. Н. Г.Чернышевского" \*\*Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского", e-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru

### ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИПОПРОТЕИДОВ С ИНТИМОЙ АРТЕРИЙ

#### Поступила в редакцию 30.05.2012

Разработана оригинальная методика сканирования морфологии интимы артерий с помощью атомной силовой микроскопии с применением зондовой нанолаборатории NTEGRASpectra (HT-MДТ, Россия). Получены картины топологии интимы коронарной артерии с разрешением 1 нм. Построена 3D-модель комплекса "поверхность эндотелиальной клетки — ЛНП" и с помощью пакета ANSYS рассчитана деформация липопротеидов низкой плотности (ЛНП), а также карта напряжений при соударении макромолекулы с поверхностью эндотелия. В месте взаимодействия ЛНП с поверхностью наблюдаются наибольшие нормальные и касательные напряжения, равные 2,173 и 0,053 кПа соответственно. Показано, что структура ЛНП испытывает сильные деформации, которые приводят к сжатию молекулы с одновременным замятием. Таким образом, при попадании ЛНП в щель между клетками макромолекула будет испытывать всесторонние деформации и значительную модификацию молекулярной структуры.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, интима артерий, эндотелий, липопротеид, 3D-модель, конечно-элементное моделирование, касательное напряжение, нормальное напряжение, деформация

#### Введение

Несмотря на значительные успехи медицины на сегодняшний момент заболевания сердечно-сосудистой системы все еще занимают первое место в структуре смертности населения Российской Федерации [1-4]. Непосредственной причиной развития сердечно-сосудистой патологии является образование атеросклеротических бляшек в стенке сосудов, которые лежат в основе развития атеросклероза. Атеросклероз — это хроническое заболевание, которое начинается с образования липидных пятен и полос, основу которых составляют отложения холестерина и некоторых фракций липопротеидов в интиме сосудов. Эта стадия может иметь обратное развитие, поэтому диагностика атеросклероза на данной стадии заболевания чрезвычайно важна, так как комплексное лечение может привести сосудистую стенку к нормальному строению. При прогрессировании процесса происходит образование фиброзных и атероматозных бляшек, которые могут изъязвляться и осложняться наложением тромботических масс, закрывающих полностью просвет сосуда. В этом случае в органе с таким сосудом развивается инфаркт. Кроме этого, тромботические массы могут отрываться током крови и превращаться в эмболы, которые являются причинами развития инфарктов в других органах.

На сегодняшний день не существует ни одной подтвержденной теории возникновения атеросклероза стенки артерий. Одной из самых распространенных гипотез появления данного заболевания является теория липопротеиновой инфильтрации [5, 6], выражающейся в первичном накоплении липопротеидов в сосудистой стенке. Согласно этой теории содержащиеся в крови человека липопротеиды низкой плотности (ЛНП), несущие холестерин, проникают в межклеточное пространство эндотелия и накапливаются в интиме сосуда. При накоплении большого количества липопротеидов они образуют атероматозную бляшку.

Эндотелий — это слой клеток, выстилающий внутреннюю поверхность сосудов. Клетки эндотелия достаточно крупные. В среднем длина клеток составляет 25...50 мкм, ширина — 7...15 мкм. Межклеточные контакты эндотелиальных клеток значительно меньше размеров последних и составляют всего десятые и сотые доли микрометра [7].



Рис. 1 Липопротеид низкой плотности:

а — строение липопротеида (более темный — наружный слой фосфолипидные мембраны, средний, менее плотный слой ядра — холестериновая прослойка, ядро — липопротеид высокой плотности); б — размеры липопротеида [8]

Макромолекулы ЛНП с морфологической точки зрения представляют собой сложную нанобиосистему, состоящую из нескольких слоев. Ядро ЛНП — это липопротеид высокой плотности, представляющий собой липидный бислой, который стабилизирован двумя молекулами аполипопротеида В-100. Рыхлый промежуточный слой ЛНП представляет собой комбинацию холестерина и фосфолипидов. Наружный слой ЛНП достаточно плотный и состоит из фосфолипидных мембран (моно- и бислоев). Форму макромолекулы можно аппроксимировать квазишаром или цилиндром [8]. Построенная в рамках цилиндрической модели макромолекула ЛНП демонстрируется на рис. 1.

Можно сделать вывод, что из-за большого различия ширины щели между клетками эндотелия и размера ЛНП процесс диффузии ЛНП в интиму артерий весьма сложен и сопряжен со многими явлениями. К ним относятся: повреждения интимы артерий вследствие бомбардировки эритроцитами; модификация молекулярного строения ЛНП из-за механических деформаций и повреждений при соударении с эндотелием; сложные химические процессы и другие явления. Первый фактор неоднократно подтверждался экспериментально и теоретически: показано, что атеросклероз развивается в местах изгиба артерий, на участках, где возникает турбулентное движение крови, при воспалениях клеток интимы артерий, т. е. в областях поврежденного внутреннего слоя сосудов [9]. Явление перестройки самой макромолекулы ЛНП практически не исследовалось ни экспериментально, ни теоретически. До настоящего времени не совсем понятно, действительно ли сами ЛНП при механическом взаимодействии с эндотелием могут испытывать деформации, частичное разрушение, либо происходит развитие дефектов самой сосудистой стенки. Однако для подобных исследований необходимы комплексные знания по молекулярному строению и механическим свойствам макромолекул ЛНП, внешней оболочки эндотелиальной клетки, морфологии межклеточного пространства и отклику его структуры на внешние воздействия.

Цель данной работы — исследование деформации макромолекулы ЛНП при ее соударении с поверхностью эндотелия. Для достижения цели была исследована топология поверхности эндотелиальных клеток с помощью ACM, построены 3D-модели поверхности эндотелия, макромолекулы ЛНП и комплекса "эндотелиальная клетка—ЛНП", а также рассчитано поле напряжений зоны контакта ЛНП с эндотелием в программном пакете ANSYS.

### Сканирование внутренней поверхности интимы коронарной артерии с помощью АСМ

Морфология интимы сосудов определялась с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRASpectra (НТ-МДТ, Россия). Сканирование велось в полуконтактном режиме с использованием зондов NSG11, имевших резонансную частоту колебаний балки 107 кГц. Размеры областей сканирования составляли 40 × 40 мкм и 10 × 10 мкм.

Анализ рельефа интимы сосудов человека показал, что поверхность сосуда имеет чрезвычайно развитую структуру. На рис. 2 показаны четыре снимка топологии интимы коронарной артерии человека, сделанные с различных областей одного образца, предварительно подсушенного в термостате. На рисунках хорошо видно, что в целом топология поверхности артерии характеризуется многочисленными перепадами по высоте в пределах 5 мкм.

Анализируя структуру первого АСМ-изображения (рис. 2, а), можно заключить, что данная область размером 40 × 40 мкм содержит 10...16 клеток, поскольку длина клеток эндотелия коронарной артерии составляет 20 мкм, а ширина 5 мкм. Отметим также, что эндотелиальные клетки выстилают внутреннюю поверхность сосудов неровным покрытием вследствие различных причин, вызванных механическими повреждениями, сложным строением шелевого межклеточного пространства, криволинейностью оболочки клетки и другими факторами. Поэтому на снимке наблюдается естественное колебание рельефа по высоте в пределах 5 мкм (за нулевой уровень высоты здесь и далее принимается самая низкая точка рельефа). Если сужать исследуемую область и брать более мелкий фрагмент поверхности, тогла сканированное изображение даст информацию о рельефе оболочки самой эндотелиальной клетки или морфологию границ клеток, образующих щелевое пространство.

На рис. 2,  $\delta$  представлено ACM-изображение области 10 × 10 мкм того же образца. Анализ полученного снимка дает основание утверждать, что нами получена картина контура поверхности эндотелиальной клетки. Высота рельефа меняется незначительно, топология не отмечается глубокими провалами. Вдоль всей поверхности уровень высоты меняется только в промежутке 0...1,18 мкм.

Следующие два изображения рельефа, демонстрирующиеся рис. 2, в и 2, г, отображают сложную морфологию пограничной области эндотелиальных клеток и обнаруживают глубокие впадины во внутренней поверхности сосуда. Действительно,



Рис. 2. Рельеф интимы коронарной артерии, полученный с помощью ACM с одного образца для областей разной площади и месторасположения

наблюдаемые провалы при сканировании, достигающие 1...1,5 мкм, свидетельствуют о наблюдаемой нами щели между двумя клетками. Измерение ширины и глубины щели с помощью огибающих профилей показало, что максимальная ширина (измеряемая по наиболее высоким точкам границ клеток) составляет ~0,5 мкм, а наибольшая глубина — ~0,4 мкм. На рис. 3 представлены некоторые кривые изменения высоты рельефа различных профилей на границе двух эндотелиальных клеток. Каждый профиль отвечает определенному направлению — прямой линии, соединяющей края щели, и, по сути, представляет собой огибающую, демонстрирующую строение границ клеток и форму щелевидного пространства. Рассматриваемые направления не совпадают в общем случае ни с одной осью координат. Пять профилей отличаются позиционированием в межклеточной области. Уровень высоты на рисунке изменяется в пределах 0...0,5 мкм. Характер изменения уровня высоты каждого профиля индивидуален, поскольку определяется формой граничных областей клеток.

Анализ профилей подтверждает, что провалы, хорошо различимые на сканированных изображениях рис. 2, в и 2, г, представляют собой щелевидное

пространство между эндотелиальными клетками. Согласно данным электронной микроскопии [7] размеры щелевидной полости составляют от 3 до 15 нм, при этом полость может иметь разнообразную форму, определяемую характером перемещения цитоплазмы клеток, что связано с функционированием клетки и стенки сосуда в целом. Среди известных вариантов стыка между эндотелиальными клетками выделяют простой стык (короткая прямая щель), полусложный стык (извитая щель в виде шва костей черепа), сложный короткий стык (извитая щель в виде шва костей черепа с короткими цитоплазматическими отростками или без них) и сложный удлиненный стык (щель в виде завитков и зигзагов с наслоениями цитоплазмы одной клетки на другую). По результатам исследования формы профилей рис. 3 и топологии поверхностей на рис. 2, в и 2, г можно утверждать, что с помощью АСМ нами получена картина щелевидного пространства между эндотелиальными клетками полусложного и/или сложно удлиненного типа. С учетом разрешения порядка 1 нм, обеспечиваемого нанолабораторией NTEGRASpectra, размер щели в самых низких точках профилей может оцениваться в несколько нанометров. На рис. 3 отме-



Рис. 3. Профиль изменения уровня высоты (глубины) рельефа вдоль различных направлений щелевидного пространства между эндотелиальными клетками

чены размеры стыка между клетками для всех профилей (в низких точках), которые варьируются в пределах 2...5 нм, что полностью совпадает с результатами других экспериментальных исследований [7]. Также можно заключить, что с помощью полученных нами ACM-снимков путем математической обработки данных и построения многочисленных профилей можно полностью воспроизвести геометрию стыка эндотелиальных клеток и поверхности самих клеток с точностью до 1 нм.

### ЗD-модель комплекса "поверхность эндотелиальной клетки—ЛНП"

Для расчета поля напряжений при соударении ЛНП с поверхностью эндотелия были созданы 3Dмодели поверхности эндотелиальной клетки коронарной артерии сердца, ЛНП и комплекса "поверхность эндотелиальной клетки — ЛНП". Восстановление топологии поверхности эндотелиальной клетки проводилось для фрагмента сканированной области, приведенного на рис. 2, *г*, размеры которого составляют 2 × 2 мкм. Этот фрагмент включает участок стыка между эндотелиальными клетками, как показано на рис. 4, *а*. Чтобы спроекти-



Рис. 4. Рельеф, полученный методом ACM (*a*), и 3D-модель стыка между эндотелиальными клетками (б)



Рис. 5 Конечно-элементные модели ЛНП (а) и комплекса «эндотелиальная клетка—ЛНП» (б)

ровать объемную модель, была построена сетка профилей в двух противоположных направлениях с шагом 5 нм (рис. 4, *б*). Затем применялся программный пакет ANSYS, в который импортировался трехмерный массив координат узлов построенной сетки поверхности. Наложение сетки конечных элементов проводилось с использованием тетраэдрических элементов с характерным размером 5 нм. Толщина слоя была 50 нм, что соответствует внешней оболочечной части клетки, общая высота которой в месте расположения ядра составляет 3...4,5 мкм [7].

Для проектирования 3D-модели ЛНП был использован цилиндрический способ представления структуры липопротеина, описанный выше и показанный на рис. 1. Созданная конечно-элементная модель ЛНП представлена на рис. 5, *а*. Триангуляция осуществлена с помощью тетраэдрических элементов с характерным размером, не превышающим 4,7 нм. На рис. 5, *б* изображен фрагмент созданной конечно-элементной модели комплекса "эндотелиальная клетка — ЛНП" в программном пакете ANSYS.

### Расчет поля напряжений при соударении ЛНП с поверхностью эндотелия

Моделирование процесса соударения ЛНП с клеткой эндотелия требует знания механических параметров всех компонентов. На сегодняшний день сушествует достаточно много подходов к построению механических моделей поведения клеток эндотелия и ЛНП [10—15]. В ряде работ клетки эндотелия считаются однородными, изотропными и идеально упругими [10, 12, 14]. В рамках модели работы [15] у клеток различают механические параметры ядра, цитоплазмы и краевой области [15]. В других моделях принимается приближение, согласно которому эндотелиальные клетки — нелинейно-упругий [11] или гиперэластический материал [13]. В данной работе нами исследуются взаимодействия ЛНП с поверхностью клетки, поэтому используются механические параметры внешнего по отношению к ядру слоя эндотелия: модуль Юнга E = 1,4 кПа и коэффициент Пуассона v = 0.4 [15]. плотность  $\rho =$  $= 734 \text{ Kr/m}^3 [10].$ 

Параметры упругости ЛНП точно неизвестны, поэтому здесь применялись механические характеристики, полученные для липидных пленок [16—19], так как фосфолипиды являются основой липопротеида высокой плотности, а также оболочкой ЛНП наряду с холестериновыми компонентами. С помощью метода АСМ для ЛНП установлены следующие данные:  $E = 124 \text{ кПа} [20], v = 0.5 [21] \text{ и } \rho = 1,063 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  [22]. В нашей модели макромолекула ЛНП — это однородный, изотропный, идеально упругий цилиндр.

Известно, что линейная скорость тока крови в артериях человека составляет 0,3...0,6 м/с [23]. Нами моделировалась крайняя ситуация, когда скорость ЛНП равнялась 0,6 м/с, а вектор скорости имел только один компонент — перпендикулярный к поверхности в данной ее точке. В результате расчетов были получены распределения полей нормального и касательного напряжений в зоне



Рис. 6. Карта нормальных напряжений ЛНП в зоне контакта с поверхностью эндотелиальной клетки

контакта. На рис. 6 изображена контактная зона и картина изменения нормального напряжения; отмечены максимальное напряжение, равное 2.17 кПа. и напряжения вблизи соприкосновения основания цилиндра ЛНП (1,07 кПа) и поверхности клетки эндотелия (0,71 кПа) (напряжения на верхнем основании цилиндра ЛНП и на всей поверхности, кроме соприкасающейся с цилиндром, являются нулевыми). Максимальное касательное напряжение составляет 0.053 кПа. Несмотря на малые значения напряжений, которые не вызывают заметных деформаций оболочки эндотелия (наблюдается только незначительный прогиб поверхности эндотелия), заметно исказилась форма ЛНП. Структура ЛНП испытала сильные деформации, которые привели к сжатию цилиндра с одновременным искажением в области нижнего основания. Этот факт подтверждает наши первоначальные предположения о повреждениях макромолекул ЛНП. На основании этого можно утверждать, что при попадании ЛНП в щель макромолекулы будут испытывать всесторонние деформации, значительную модификацию молекулярной структуры. Последнее требует дополнительных масштабных исследований.

#### Выводы

Разработана оригинальная методика сканирования поверхности интимы артерий с помощью атомной силовой микроскопии и использованием зондовой нанолаборатории NTEGRASpectra (НТ-МДТ, Россия), работающей в полуконтактном режиме с использованием зондов NSG11 с резонансной частотой колебаний балки 107 кГц.

Получены картины топологии интимы коронарной артерии с разрешением 1 нм. В том числе проведено сканирование поверхности отдельных эндотелиальных клеток и формы межклеточного стыка.

На основе анализа построенных профилей поверхности определена морфология краевых областей эндотелиальных клеток, вид стыка и ширина щелевой области, составляющая 2...5 нм. Можно утверждать, что с помощью методов ACM путем математической обработки данных и построения сетки профилей можно полностью воспроизвести геометрию стыка эндотелиальных клеток и поверхности самих клеток с точностью до 1 нм.

С помощью построенной 3D-модели комплекса "поверхность эндотелиальной клетки — ЛНП" рассчитана деформация ЛНП и карта напряжений при соударении макромолекулы с поверхностью эндотелия. В месте взаимодействия ЛНП с поверхностью наблюдаются наибольшие нормальные и касательные напряжения, равные 2,173 и 0,053 кПа соответственно. Показано, что структура ЛНП испытывает сильные деформации, которые приводят к сжатию молекулы в области нижнего основания. На основании этого можно утверждать, что при попадании ЛНП в щель между клетками макромолекулы будут испытывать всесторонние деформации, что приводит к значительной модификации молекулярной структуры. Последнее требует дополнительных масштабных исследований.

1. **WHO** Global InfoBase Home Page. URL: http: www.infobase.who.int.

2. Стратегия профилактики и контроля неинфекционных заболеваний и травматизма в Российской Федерации (проект) // Профилактика заболеваний и укрепление здоровья. 2008. № 4. С. 9—19.

3. **Проект** Федерального Закона "Об основах охраны здоровья граждан в Российской Федерации". URL: http://www.rg.ru/2011/04/25/proekt-site-dok.html.

4. Московская декларация // По итогам Первой глобальной Министерской конференции по здоровому образу жизни и неинфекционным заболеваниям. 28—29 апреля 2011 г. URL: http://www.minzdravsoc.ru/health/zozh/71/Moscow\_Declaration\_ on\_NCDs\_29\_April\_ru\_.doc.

5. Аничков Н. Н. Основные положения и неразрешенные вопросы современного учения об атеросклерозе артерий. М.: Медицина. 1956.

6. Климов А. Н. Причины и условия развития атеросклероза // Биохимические основы патогенеза атеросклероза. Л.: АМН СССР, 1980. С. 3—45.

7. Шахламов В. А. Капилляры / Под общ. ред. С. В. Савельева. М.: ВЕДИ, 2007. 287 с.

8. **Prassl R. and Laggner P.** Molecular structure of low density lipoprotein: current status and future challenges // European Biophysics Journal. 2009. Vol. 38. P. 145–158.

9. Gotlieb A. I. and Schoen F. J. Atherosclerosis // Cardiovascular Pathology, 3 rd. ed. N. Y.: Churchill Livingstone, 2001. P. 68–106.

10. Satcher Jr. R. and Dewey Jr. C. F. Theoretical Estimates of Mechanical Properties of the Endothelial Cell Cytoskeleton // Biophysical Journal. 1996. Vol. 71. P. 109–118.

11. Sato M., Nagayama K., Kataoka N., Sasaki M., Hane K. Local mechanical properties measured by atomic force microscopy for cultured bovine endothelial cells exposed to shear stress // Journal of Biomechanics. 2000. Vol. 33. P. 127–135.

12. Charras G. T. and Horton M. A. Determination of Cellular Strains by Combined Atomic Force Microscopy and Finite Element Modeling // Biophysical Journal. 2002. Vol. 83. P. 858–879.

13. Kang I., Panneerselvam D., Panoskaltsis V. P., Eppell S. J., Marchant R. E., Doerschuk C. M. Changes in the Hyperelastic Properties of Endothelial Cells Induced by Tumor Necrosis Factor-a // Biophysical Journal. 2008. Vol. 94. P. 3273–3285.

14. Balint Z., Krizbai I. A., Wilhelm I., Farkas A. E., Parducz A., Szegletes Z., Varo G. Changes induced by hyperosmotic mannitol in cerebral endothelial cells: an atomic force microscopic study // European Biophysics Journal. 2007. Vol. 36. P. 113–120.

15. Mathur A. B., Collinsworth A. M., Reichert W. M., Kraus W. E., Truskey G. A. Endothelial, cardiac muscle and skeletal muscle exhibit different viscous and elastic properties as determined by atomic force microscopy // Journal of Biome-chanics. 2001. Vol. 34. P. 1545–1553.

16. **Needham D. and Evans E.** Structure and Mechanical Properties of Giant Lipid (DMPC) Vesicle Bilayers from 20 °C below to 10 °C above the Liquid Crystal-Crystalline Phase Transition at 24 °C // Biochemistry. 1988. Vol. 27. P. 8261–8269.

17. Goertz M. P., Stottrup B. L., Houston J. E., Zhu X.-Y. Density Dependent Friction of Lipid Monolayers // The Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 111. P. 12423–12426.

18. **Siegel D. P. and Kozlov M. M.** The Gaussian Curvature Elastic Modulus of N-Monomethylated Dioleoylphosphatidyle-thanolamine: Relevance to Membrane Fusion and Lipid Phase Behavior // Biophysical Journal. 2004. Vol. 87. P. 366–374.

19. Kim D. H., Costello M. J., Duncan P. B., Needham D. Mechanical Properties and Microstructure of Polycrystalline Phospholipid Monolayer Shells: Novel Solid Microparticles // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 8455–8466.

20. Ngwa W., Chen K., Sahgal A., Stepanov E., Luo W. Nanoscale mechanics of solid-supported multilayered lipid films by force measurement // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. N 15. P. 5039—5045.

21. Laney D., Garcia R., Parsons M., Hansma H. Changes in the Elastic Properties of Cholinergic Synaptic Vesicles as Measured by Atomic Force Microscopy // Biophysical Journal. 1997. Vol. 72. P. 806–813.

22. Singhal R. and Katiyar V. K. Numerical Analysis of Coupled Blood-Wall Arterial LDL Transport in Carotid Artery // International Journal of Applied Mathematics and Mechanics. 2010. Vol. 6. N 1. P. 25–38.

23. Смирнов В. М. Физиология человека // М.: Медицина, 2002. 608 с.

#### УДК 621.373.826:621.762.53

И. В. Шишковский, д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,

Самарский филиал Федерального государственного учреждения науки Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (СФ ФИАН), г. Самара, e-mail: shiv@fian.smr.ru

### ДИЗАЙН СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ ИЗ ПОРИСТОГО НИТИНОЛА МЕТОДОМ СЛС

#### Поступила в редакцию 12.04.2012

Предложена оригинальная схема работы микрофлюидного устройства для доставки лекарств — пористого трехмерного тканево-клеточного матрикса из биосовместимого нитинола, послойно синтезируемого методом послойного лазерного спекания. **Ключевые слова:** микроэлектромеханические системы (МЭМС), селективное лазерное спекание (СЛС), никелид титана (нитинол), эффект памяти формы (ЭПФ), системы доставки лекарств (СДЛ), тканевоклеточный матрикс (ТКМ)

#### Введение

Последнее десятилетие методы микротехнологий привели к развитию микроэлектромеханических систем (МЭМС), биомикросистем анализа (µ-TAS), лабораторных устройств (Lab on a Chip devices) и других микроустройств [1, 2]. Например, методами микропроизводства стало возможным создание различных компонентов медицинских микроустройств, которые могут улучшить терапевтический эффект от лекарств: микроигл, микронасосов, микроклапанов, микростенов и имплантируемых систем доставки лекарств (СДЛ) [3].

Основы микрофлюидики, реализуемые при проектировании и работе СДЛ, включают модельный дизайн и изготовление изделия. подготовку его к работе; приложение к нему нагрузки, движение жидкости или газа (или других реагентов, например жидкости для промывки или тарирования) сквозь его микрометровые (нанометровые) каналы; работу клапанов; смешивание жидкостей и/или их изоляция; измерение объема прошедшей жидкости, контроль температуры жидкостей. Микрофлюидные устройства используются в различных приложениях для прецизионного контроля потока жидкостей и/или газов. В литературе был продемонстрирован широкий диапазон технических решений для микрофлюидных изделий — насосов, клапанов, смесителей, датчиков [4, 5]. При этом возможность делать автоматически управляемые МЭМС, в которых совмещены несколько функций при высоких скоростях протока, является актуальной задачей.

Известно, что прокачка жидкости (газа) может быть реализована механическими, электрическими или термическими методами [1, 4, 5]. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и недостатки. В настоящей работе будет уделено внимание одному из термических методов прокачки. При фазовом переходе первого рода изменение давления возникает за счет скачкообразного изменения объема во время перехода от одной фазы к другой при изменении температуры. Принимая во внимание высокий теплообмен в малых каналах, такой механизм наилучшим образом масштабируется сверху вниз с переходом к микро- и нанообъемам. Однако термические методы требуют тщательного контроля и управления локальной температурой. Другим необходимым компонентом в микрофлюидной системе является способность остановить и начать подачу жидкости (газа) в нужный момент. Здесь могут быть использованы разные подходы (конструкции) — возбуждение магнитным, пневматическим, гидравлическим или термоэлектрическим способами. Доставка точно измеренного количества жидкости из одного резервуара в другой в строго контролируемой последовательности важна во многих микрофлюидных применениях. Возможно самым известным коммерческим применением микрофлюидики являются известные картриджи для струйной печати.

Флюидные технологии движения (прокачки) различаются относительно выбора материала изделия, зрелости технологии, и достижимых объемных расходов потока. В многочисленных исследованиях [3, 6, 7] было показано, что нитинол (интерметаллидная фаза — NiTi) является перспективным материалом для имплантации, поскольку обладает уникальной комбинацией свойств (присущих ему даже в пористом состоянии), включающих эффект памяти формы (ЭПФ), высокую прочность, свойство демпфирования и коррозионную стойкость. Демонстрация биосовместимости нитинола и ЭПФ показала, что этот материал может существенно расширить спектр самофиксируемых протезных элементов и СДЛ [8—10]. Способность

изменять форму и расстояние между порами при изменении температуры человеческого тела может иметь следующие благотворные последствия: 1) улучшить степень фиксации импланта или тканево-клеточного матрикса (ТКМ, в англ. литературе — *scaffolds*) к костным и соединительным тканям; 2) способствовать продвижению лекарств по порам к местам контакта с окружающими имплант тканями; 3) обеспечить инвазивность предлагаемого подхода.

В рамках развиваемой нами парадигмы контролируемой доставки лекарств за счет ЭПФ в пористом нитиноле саморегулируемые (в замкнутом цикле) биоМЭМ устройства в живом организме, которые используют состояние больного (т. е. его текущую температуру) для контроля выхода и дозирования лекарства, должны найти применение. Терапевтические и диагностические методики на микроуровне могут стать основой для развития этих саморегулируемых систем доставки лекарств, потому что, будучи имплантированными внутрь тела, они способны контролировать концентрацию специфических лекарств и поставлять терапевтические вещества по необходимости.

Методики быстрого прототипирования имеют большой потенциал для проектирования и послойного синтеза имплантов, тканево-клеточных матриксов и СДЛ с предварительно заданной и легко воспроизводимой внутренней и внешней структурами поверхности [3, 6, 7, 11–13]. Селективное лазерное спекание (СЛС) как одна из таких методик позволяет точно и быстро воспроизводить по индивидуальным данным трехмерной компьютерной и магниторезонансной томографии (µCT или MRS) для каждого пациента недостающие (разрушенные) костные и тканевые фрагменты. Еще одним направлением использования пористых структур являются фильтрующие мембранные технологии [14] и создание дозирующих устройств для фармацевтической (медицинской) промышленности [11-13]. Так, в работе [13] предлагается синтезировать методом СЛС пористый полимерный имплантат — СДЛ с биоактивным препаратом. При вживлении его в организм пациента осуществляется дозированное растворение препарата, а сам имплант с течением времени рассасывается. В наших ранних исследованиях также было показано, что образцы из нитинола, полученного методом СЛС, имеют высокие значения коррозионной стойкости, пористости, значительную способность к водной абсорбции и хорошо развитую поверхностную структуру [7, 15]. Контролируемая внутренняя структура соединенных пористых каналов позволяет обеспечивать прорастание соединительных тканей в поры импланта, что увеличивает площадь соприкосновения и фиксации и уменьшает нежелательные сдвиги импланта в месте его фиксации с костью. Вместе с тем пористые каналы могут быть заполнены лекарствами для последующего их растворения током крови и предотвращения некроза в месте соединения. В настоящей работе предлагается оригинальная модель (схема) функционирования

пористых изделий из нитинола, которые могут быть использованы в качестве ТКМ и СДЛ.

#### Функциональный дизайн СДЛ из нитинола

Для экспериментов по послойному лазерному спеканию использовали порошки нитинола марки ПН55Т45 (производство "Полема", Тула, РФ). Размер частиц всех порошков (~30...50 мкм) выбирали ситовым анализом, чтобы он соответствовал диаметру пятна лазерного излучения. Технологический стенд для порошковых композиций СЛС в СФ ФИАН включал: лазер на YAG : Nd<sup>+3</sup>, работающий в непрерывном режиме; дефлектор для сканирования лазерного излучения в плоскости *X*—*Y*; управляющий процессом персональный компьютер; сменные фокусирующие линзы, обеспечивающие диаметр пятна фокусировки 50 и 100 мкм; механизм для нанесения и разравнивания порошковой смеси; цилиндрическую платформу, перемещающуюся в вертикальном направлении. В экспериментах мощность лазерного излучения варьировалась в интервале 2...30 Вт, скорость сканирования луча *v* изменялась аппаратно в широких пределах, диаметр фокусного пятна составлял ~50 мкм. Образцы монослоев и объемные изделия спекали в специально сконструированной камере в среде аргона. Схема экспериментального стенда, методика СЛС и оптимальные режимы спекания никелида титана были описаны ранее [3, 7].

Ключевым требованием к терапевтическому использованию трехмерных (3D) пористых матриксов (рис. 1) для хранения и дозирования лекарственных препаратов является возможность контроля и управления их высвобождением в пространственном И временном масштабах. Для достижения этих целей предлагается создание пористых матриксов из нитинола с последующей инкапсуляцией их медикаментами и/или наночастицами. В зависимости от типа 3D-матрицы (его CAD-структуры — рис. 1,  $\delta$ ) скорость растворения лекарств в окружающих тканях можно контролировать.

Основными показателями ТКМ являются тонкость очистки и их проницаемость, которые зави-



Рис. 2. Демонстрация ЭПФ на примере пружины из нитинола. Здесь  $A_{\rm H}$ ,  $A_{\rm K}$ ,  $M_{\rm H}$ ,  $M_{\rm K}$  — температуры начала (н) и конца (к) аустенитного (A) и мартенситного (M) превращений, соответственно

сят от материала мембраны, фракционного состава и формы исходного порошка, технологии изготовления мембраны — матрикса. Среди факторов, влияющих на свойства СДЛ и ТКМ, следует назвать и температуру спекания, выбор (тип) фильтруемой жидкости (газа), давление фильтрации, геометрические параметры фильтра, возможность его регенерации.

Известно, что равномерность распределения проницаемости по площади фильтрации зависит от характера распределения пористости в объеме СДЛ [14]. Сама методология послойного СЛС создает условия и указывает пути для управления этим параметром, формируя градиент свойств (например пористости) в биоМЭМС. Представляется перспективным еще на уровне компьютерной визуализации в среде CAD программ (AutoCAD; Solid Work; Pro-Engendering; Компас 3D) заранее определять структуру спекаемых объектов и геометрическое расположение материала компонентов их составляющих. Это позволит синтезировать объемные изделия, структура и свойства которых изменяются не только в зависимости от направления, а также зависят от координаты в выбранном направлении.

На рис. 2, *а*—*е* показано как реализуется ЭПФ в нитиноле при аустенит-мартенситном превращении [16, 17]. Допустим, пружине (в нашем случае, пористому ТКМ) термомеханической обработкой

придается определенная форма (рис. 2, *a*). При охлаждении до  $T < M_{\rm K}$ эта пружина (пористый ТКМ) может быть дополнительно пластически деформирована, например усилием сжатия или растяжения (рис. 2, *в*), равным  $F_0$ . Тогда при нагреве до аустенитного состояния в пружине (пористом ТКМ) происходит восстановление формы и развивается усилие —  $F_1$ , по значению превосходящее исходное усилие —  $F_0$ .

Поскольку синтезируемые 3Dматриксы из NiTi обладают эффектом памяти формы, нами было предложено управлять скоростью дозировки лекарственных сред за



Рис. 1. Внешний вид пористых трехмерных изделий из нитинола, полученных путем послойного лазерного спекания:



Рис. 3. Основные циклически-гистерезисные этапы работы СДЛ, работающей на ЭПФ



Рис. 4. Пример поведения пористого 3D ТКМ из нитинола в токе крови

счет изменения размера пор в нитиноле при аустенит-мартенситном превращении (рис. 3, 4). В исходном состоянии (рис. 3, позиция а) ТКМ термопластически деформирован и готов к работе (см. аналог его состояния на рис. 2, б). При нагреве выше А<sub>н</sub> (т. е. при повышении температуры человеческого тела) в материале идет обратное мартенситное превращение (рис. 3, позиция b) и изделие "вспоминает" свою форму. При этом развиваются усилия —  $F_1$  (рис. 3, позиция d), когда размер пор уменьшается и биологический раствор "выдавливается" из пор, как показано на рис. 4, а. При охлаждении до температуры  $M_{\rm H}$  (температура тела возвращается в норму, человек "выздоравливает") начинается прямое мартенситное превращение (рис. 3, позиция с), а поступление раствора (лекарства) прекращается (рис. 4, б). Наконец, на участке (рис. 3 от позиции с до позиции а) аустенитная структура нитинола полностью перейдет в мартенситную при М<sub>к</sub>, гистерезисный цикл завершится и изделие вновь готово к работе. Таким образом, при повышении температуры до А<sub>к</sub> тепловая энергия больного организма переходит в механическую энергию (совершается полезная работа), а усилие  $F_1 \gg F_0$ обеспечивает организм лекарствами.

В наших работах было показано [6, 18], что наличие пористости в нитиноле, изменение стехиометрии состава интерметаллидной фазы NiTi даже на несколько процентов или добавление нескольких

процентов легирующих элементов (Fe, Mo и т. п.) все это может существенно сместить интервал прямого и обратного аустенит-мартенситного превращений как в сторону более высоких температур, так и в сторону более низких температур по сравнению с литым интерметаллидом NiTi. Более того, в работе [18] методом измерения температурной зависимости удельного электросопротивления было выявлено, что изменения режимов СЛС и СЛ плавления также влияют на диапазон температур, где должен наблюлаться ЭПФ в пористых изделиях из нитинола. Таким образом, целенаправленное управление совокупностью перечисленных выше параметров позволяет надеяться на терапевтический эффект при доставке лекарства за счет реализации ЭПФ.

#### Заключение

В настоящей работе представлена общая модельная схема функционирования СДЛ, работаюшей на ЭПФ в пористом и биосовместимом ТКМ из нитинола, синтезируемого методом СЛС по данным компьютерной томографии для индивидуального пациента. Смещение температурного диапазона проявления ЭПФ за счет изменения условий СЛС и/или состава и пористости оказывается вполне достижимым.

Деформации и напряжения, индуцируемые интерметаллидной фазой NiTi при аустенит-мартенситном превращении, достаточны для создания смещений и появления сил, способствующих выходу лекарств из пор. Основные стадии работы СДЛ связаны с циклически-гистерезисными этапами аустенит-мартенситного превращения в нитиноле при изменении температуры человеческого тела. По нашему мнению, подобные биофлюидные МЭМС могут быть использованы многократно.

Исследования проводились при поддержке РФФИ (проект № 10-08-00208-а).

#### Список литературы

1. **Hilt J. Z., Peppas N. A.** Microfabricated drug delivery devices // International Journal of Pharmaceutics. 2005. Vol. 306. P. 15–23.

2. **Pirmoradi F. N., Jackson J. K., Burt H. M., Chiao M.** A magnetically controlled MEMS device for drug delivery: Design, fabrication, and testing // Lab on a Chip – Miniaturisation for Chemistry and Biology. 2011. Vol. 11. Is. 18. P. 3072-3080.

3. Шишковский И. В. Взаимосвязь лазерного дизайна микроструктуры свойств пористых 3D-матриксов для клеточ-

микроструктуры своиств пористых 3D-матриксов для клеточеной инженерии и систем доставки лекарств // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13, № 4. С. 45—53.
4. Moore J. L., McCuiston A., Mittendorf I., Ottway R., Johnson R. D. Behavior of capillary valves in centrifugal microfluidic devices prepared by three-dimensional printing // Microfluidics and Nanofluidics. 2010. Vol. 10, N 4. P. 877—888.

5. Gultepe E., Nagesha D., Sridhar S., Amiji M. Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices // Advanced Drug Delivery Reviews. 2010.

Vol. 62. P. 305–315. 6. Shishkovsky I. V., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G. Computer-Controlled Synthesis of Orthopedic Implants // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2009. Vol. 18, N. 2. P. 137–138.

7. Shishkovskii I. V., Yadroitsev I. A., Smurov I. Yu. Selective laser sintering/melting of nitinol-hydroxyapatite composite for medical applications // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2011. Vol. 50, N 5/6. P. 275–283. 8. **Guo S.-R., Wang Z.-M., Zhang Y.-Q.** et al. In vivo evaluation of 5-fluorouracil-containing self-expandable nitinol stent

evaluation of 5-fluorouracil-containing self-expandable initial stent
in rabbits: Efficiency in long-term local drug delivery // Journal of
Pharmaceutical Sciences. 2010. Vol. 99, N 7. P. 3009–3018.
9. Dake M. D., Van Alstine W. G., Zhou Q., Ragheb A. O.
Polymer-free Paclitaxel-coated Zilver PTX Stents—Evaluation of
Pharmacokinetics and Comparative Safety in Porcine Arteries //
J. Vasc. Interv. Radiol. 2011. Vol. 22. P. 603–610.
10. Sato S., Nakayama Y., Miura Y. et al. Development of selfevandable covered stents // Journal of Biomedical Materials

expandable covered stents // Journal of Biomedical Materials Research — Part B. Applied Biomaterials. 2007. Vol. 83, N 2. P. 345–353.

P. 345–353.
11. Leong K. F., Phua K. K. S., Chua C. K., Du Z. H., Teo K. O. M. Fabrication of porous polymeric matrix drug delivery devices using the selective laser sintering technique // Proc. Instn. Mech. Engrs. Part H. 2001. Vol. 215. P. 191–201.
12. Cheah C. M., Leong K. F., Chua C. K., Low K. H., Quek H. S. Characterization of microfeatures in selective laser sintered drug delivery devices // Proc. Instn. Mech. Engrs. Part H: J. Engineering in Medicine. 2002. Vol. 216. P. 369–383.
13. Liew C. L., Leong K. F., Chua C. K., Du Z. Dual Material Rapid Prototyping Techniques for the Development of

Rapid Prototyping Techniques for the Development of

Biomedical Devices. Part 1: Space Creation // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2001. V. 18. P. 717–723.

14. Снарев А. И., Куренков А. М., Шишковский И. В., Шербаков В. И., Петров А. Л. Разработка металл-полимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами для гидрозащиты УЭНЦ // Интервал. Передовые нефтегазовые технологии. 2002. № 2 (37). С. 45–50.

15. Арутюнов А. А., Покоев А. В., Журавель Л. В., Шишковский И. В. Структура и свойства интерметаллидных фаз, синтезированных при селективном лазерном спекании. II. Микроструктура и коррозионные свойства // Физика металлов и металловедение. 2002. № 2. С. 80-84.

16. Вяххи И. Э. Исполнительный механизм "искусственная мышца" на основе материала с эффектом памяти формы // Мехатроника, автоматизация, управление. 2005. № 2. С. 14—21.

17. Ochon'ski W. Application of shape memory materials in fluid sealing technology. Industrial Lubrication and Tribology. 2010. Vol. 62, N 2. P. 99–110.

18. Шишковский И. В. Эффект памяти формы в пористых объемных изделиях из никелида титана, синтезированных методом СЛС // ПЖТФ. 2005. Т. 31, № 5. С. 15–21.

# **У**Грименение **МНСТ**

УДК 531.715.1:681.787

Д. А. Усанов, д-р физ.-мат. наук, проректор по НИР, зав. каф., e-mail: UsanovDA@info.sgu.ru, А. В. Скрипаль, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-maul: skripalav@info.sgu.ru, Е. О. Кащавцев, аспирант, инженер, e-mail: james keo@mail.ru, М. Ю. Калинкин, доц., e-mail: kalinkinmyu@mail.ru, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

### ОПРЕЛЕЛЕНИЕ АМПЛИТУЛЫ НАНОВИБРАЦИЙ С ПОМОШЬЮ ΠΟΛΥΠΡΟΒΟΔΗИΚΟΒΟΓΟ ЛАЗЕРНОГО АВТОДИНА С УЧЕТОМ ВНЕШНЕЙ ОПТИЧЕСКОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ

Поступила в редакцию 16.04.2012

Проведен анализ влияния внешней оптической обратной связи на форму и спектр продетектированного сигнала полупроводникового лазерного автодина. Предложен метод определения амплитуды нановибраций, заключающийся в измерении отношения амплитуд первых спектральных составляющих автодинного сигнала при нановибрациях и при наложении дополнительных механических колебаний, с учетом уровня внешней оптической обратной связи. Экспериментально показано, что учет внешней оптической обратной связи позволяет существенно повысить точность измерений амплитуд нановибраций.

Ключевые слова: полупроводниковый лазер, автодинный сигнал, измерение амплитуд вибраций, внешняя оптическая обратная связь

Методы лазерной интерферометрии нашли применение для измерения микро- и нановибраций и смещений. При использовании для измерений лазерной автодинной системы необходимо учитывать влияние уровня внешней оптической обратной связи. В частности, как было показано ранее [1, 2], уровень внешней оптической обратной связи влияет на форму и низкочастотный спектр автодинного сигнала.

Известные методы, применяемые для определения уровня внешней оптической обратной связи, требуют проведения высокоточных измерений, основанных на использовании сложной техники измерений. В частности, в работе [2] предложен метод определения уровня внешней оптической обратной связи, требующий измерения двух автодинных сигналов со сдвигом фазы на л, что является технически довольно сложно реализуемым. Знание уровня внешней оптической обратной связи и ее учет могут быть использованы для более точного определения параметров движения объекта: амплитуды вибраций, расстояния до объекта, скорости движения, ускорения при микро- и наносмещениях, функции сложного движения объекта [2-6].

В известных работах обычно предполагается, что реализуются условия, когда уровень обратной связи мал. На практике эти условия не всегда могут выполняться. В связи с этим представляет интерес разработка метода, позволяющего учитывать уровень внешней оптической обратной связи лазерного автодина при определении амплитуды нановибраций.

### Влияние уровня внешней оптической обратной связи на форму автодинного сигнала

Для теоретического анализа влияния обратной связи на форму автодинного сигнала в полупроводниковом лазере используют модель составного резонатора лазера.

Динамику одномодового лазерного излучения в такой модели можно описать уравнениями для комплексного электрического поля с запаздывающим аргументом и для концентрации носителей заряда [7—9]:

$$\frac{d}{dt}E^{*}(t) = \\ = i\omega(N)E^{*}(t) + \frac{1}{2}\left(G(N) - \frac{1}{\tau_{\rm p}}\right)E^{*}(t) + zE^{*}(t-\tau);$$
(1)

$$\frac{d}{dt}N(t) = J - \frac{N(t)}{\tau_s} - G(N)E^2(t), \qquad (2)$$

где

$$E^{*}(t) = E(t)\exp(i\omega_{0}t + i\Phi(t)), \qquad (3)$$

E(t) — амплитуда комплексного электрического поля  $E^*(t)$  внутри лазерного резонатора;  $\omega_0$  — резонансная частота резонатора лазерного диода,  $\omega(N)$  — частота генерации лазера с обратной связью;  $\Phi(t)$  — фаза оптических колебаний поля; G(N) коэффициент усиления моды; N(t) — концентрация носителей заряда в активной области диода;  $\tau_p$  — время жизни фотонов в диодном резонаторе; J — число носителей, инжектируемых в единицу объема за единицу времени (величина, пропорциональная току инжекции);  $\tau_s$  — время жизни носителей заряда, обусловленное спонтанной рекомбинацией;  $\tau$  — время обхода внешнего резонатора длиной L; z — коэффициент обратной связи.

Используя линейное приближение для коэффициента усиления *G*(*N*) вблизи порога генерации [9]

$$G(N) = G_N(N - N_0),$$
 (4)

где константы  $G_N$  — производная от коэффициента усиления по концентрации,  $N_0$  — концентрация при нулевом значении коэффициента усиления, и с учетом того, что на пороге генерации излучения коэффициент усиления  $G(N_{th})$  становится равным оптическим потерям  $1/\tau_p$ , можно записать

$$G(N) - \frac{1}{\tau_{\rm p}} = G_N \Delta N, \tag{5}$$

где  $\Delta N = N - N_{th}$ ,  $N_{th}$  — концентрация на пороге генерации лазерного диода без обратной связи.

С учетом соотношения (5) выражение для функции оптической частоты  $\omega(N)$  вблизи порога ге-

нерации в линейном приближении может быть записано в виде [8]

$$\omega(N) = \omega_0 - \frac{1}{2} \alpha G_N \Delta N, \qquad (6)$$

где  $\omega_0$  — резонансная частота резонатора лазерного диода без обратной связи на пороге генерации ( $N \equiv N_{th}$ );  $\alpha$  — коэффициент уширения линии генерации.

Подставляя заданные выше функции коэффициента усиления G(N) и оптической частоты  $\omega(N)$  в полевое уравнение (1) и разделяя его на две части, дифференциальные уравнения, описывающие изменение амплитуды электрического поля внутри лазерного резонатора и изменение фазы оптических колебаний поля, можно представить в виде

$$\frac{d}{dt}E(t) = \frac{1}{2}G_N \Delta N(t)E(t) + zE(t-\tau)\cos\Delta(t); \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt}\Phi(t) = \frac{1}{2}\alpha G_N \Delta N(t) - z \frac{E(t-\tau)}{E(t)} \sin \Delta(t).$$
(8)

Стационарное решение уравнений (2), (7), (8), с учетом пропорциональности  $P \sim E^2$ , имеет вид

$$P(t) = P_1 + P_2 \cos(\omega(t)\tau(t));$$
 (9)

$$\omega_0 = \omega + z\sqrt{1 + \alpha^2}\sin(\omega\tau + \arctan\alpha), \qquad (10)$$

где

$$P_1 = (J - N_{th}/\tau_s) / (G_N(N_{th} - N_0));$$
(11)

$$P_2 = 2z(J\tau_s - N_0) / \left( G_N^2 \tau_s (N_{th} - N_0)^2 \right).$$
(12)

Анализ амплитуды P(t) и частоты  $\omega(t)$  генерируемых автодином колебаний показывает появление нелинейных изменений формы автодинного сигнала при изменении расстояния до внешнего отражателя.

Функция  $\omega(t)$  находится из фазового уравнения [10]:

$$w_0 \tau = \omega \tau + C \sin(\omega \tau + \psi), \qquad (13)$$

где

$$C = \tau z \sqrt{1 + \alpha^2}; \qquad (14)$$

C — коэффициент, характеризующий уровень внешней оптической обратной связи;  $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ ;  $\lambda_0$  — длина волны излучения лазера без обратной связи; c — скорость света;  $\psi$  = arctg( $\alpha$ ).

При движении объекта по гармоническому закону время обхода лазерным излучением внешнего резонатора изменяется по закону

$$\tau(t) = \tau_0 + \tau_a \sin(\Omega t + \varepsilon), \tag{15}$$



Рис. 1. Переменная составляющая автодинного сигнала при различных уровнях с ратной связи: 1 - C = 0.1; 2 - C = 0.5; 3 - C = 0.9

где  $\Omega$  — частота гармонических колебаний объекта;  $\tau_0 = 2L/c$ ;  $\tau_a = 2\xi/c$ ;  $\xi$  — амплитуда вибраций объекта;  $\varepsilon$  — начальная фаза колебаний объекта. Численное решение трансцендентного уравнения (13) с учетом соотношения (14) позволяет получить зависимость  $\omega(t)$  для различных уровней обратной связи *C*.

Результаты численного моделирования автодинного сигнала P(t), нормированного на амплитуду автодинного сигнала при C = 1, для разных уровней обратной связи приведены на рис. 1. При этом в расчетах использовались следующие параметры:  $\xi = 1250$  нм, L = 8,5 см,  $\varepsilon = \pi/6$ ,  $\Omega = 4$  Гц,  $\alpha = 5$ ,  $\lambda_0 = 654$  нм.

Из результатов моделирования, приведенных на рис. 1, следует, что с изменением уровня обратной связи изменяется амплитуда и форма автодинного сигнала. С ростом уровня обратной связи увеличивается амплитуда автодинного сигнала P и наблюдается появление участков с несимметричным относительно экстремальных значений P наклоном при движении отражателя. Этот наклон можно охарактеризовать отношением времени убывания  $P t_{dec}$  ко времени его нарастания  $t_{inc}$  на участке  $t_A$  (рис. 1). Зависимость отношения времени ее нарастания от уровня обратного сигнала ко времени ее нарастания от уровня обратной связи приведена на рис. 2 (кривая 3).



Рис. 2. Зависимость времени нарастания 1 и времени убывания 2 функции автодинного сигнала от уровня обратной связи (время нарастания и время убывания представлены относительно их суммы); 3 — зависимость отношения времени убывания ко времени нарастания функции автодинного сигнала от уровня обратной связи C

Из результатов, приведенных на рис. 2 (кривая 3), видно, что отношение времени убывания ко времени нарастания функции автодинного сигнала на заданном временном участке однозначно определяет уровень внешней оптической обратной связи. Кривая 3, представленная на рис. 2, может быть выбрана в качестве калибровочной, по которой можно определить уровень внешней оптической обратной связи.

### Влияние уровня внешней оптической обратной связи на спектр автодинного сигнала

Для анализа автодинного сигнала удобно применять спектральные методы, в которых для определения амплитуды вибраций используется найденное в результате измерений отношение спектральных составляющих или их число [10, 11].

Для описания спектра автодинного сигнала нормированная мощность излучения полупроводникового лазера P(t) может быть представлена в виде разложения в ряд Фурье:

$$P(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos n\omega t - b_n \sin n\omega t\}, \quad (16)$$

где 
$$a_0 = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} P(t) dt$$
,  $a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} P(t) \cos(n\Omega_0 \tau) dt$ ,  
 $b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} P(t) \sin(n\Omega_0 \tau) dt$ ,  $\Omega_0 = 2\pi/T$  — круговая

частота, соответствующая периоду повторения сигнала, равному *Т*.

Первое слагаемое в (16) представляет собой постоянную составляющую автодинного сигнала. Амплитуды спектральных составляющих высших порядков определяются амплитудой колебания объекта.

Ранее было показано [1], что амплитуды спектральных составляющих зависят от амплитуды вибраций  $\xi$  и уровня внешней оптической обратной связи *С*. Для определения амплитуды нановибраций используется амплитуда спектральной составляющей автодинного сигнала на частоте колебаний объекта, значение которой также зависит от стационарного набега фазы излучения лазерного диода  $\theta$ . Графики зависимости амплитуды спектральной составляющей автодинного сигнала на частоте колебаний объекта от  $\xi$ ,  $\theta$  и *С* приведены на рис. 3.

На графиках, представленных на рис. 3, наименьшему значению амплитуды первой гармоники спектра автодинного сигнала соответствует темная область графика, максимальному значению — светлая область графика (точки *M*1, *M*2). На рис. 4 приведены сечения контурных графиков рис. 3, соот-



Рис. 3. Изображение изолиний амплитуды гармоники спектра автодинного сигнала  $S_1(\xi, \theta)$  на частоте колебаний объекта при различных уровнях внешней оптической обратной связи *C*:



 $a - C = 0,0001; \delta - C = 0.5; e - C = 0.9$ 

Рис. 4. Сечения А, В и С контурных графиков, представленных на рис. 3

ветствующие максимальному значению амплитуды первой гармоники автодинного сигнала в точке *M*1.

Как следует из результатов, приведенных на рис. 3 и 4, при увеличении уровня обратной связи максимальному значению амплитуды первой гармоники соответствуют следующие значения амплитуды вибраций: для точки *M*1 при *C* = 0,0001  $\xi_{M1}$  = 96 нм, что соответствует сечению *A* на рис. 3 и 4, при *C* = 0,5  $\xi_{M1}$  = 69 нм, что соответствует сечению *B* на рис. 3 и 4, при *C* = 0,9  $\xi_{M1}$  = 45 нм, что соответствует сечению *C* на рис. 3 и 4; для точки *M*2 при *C* = 0,0001  $\xi_A$  = 96 нм, при *C* = 0,5  $\xi_A$  = 121 нм, при *C* = 0,9  $\xi_A$  = 140 нм. То есть видно, что при увеличении уровня обратной связи происходит значительное смещение максимумов *M*1 и *M*2 по оси абсцисс  $\xi$ , в то время как по оси ординат  $\theta$  максимумы смещаются незначительно.

#### Метод определения амплитуды нановибраций с учетом уровня внешней оптической обратной связи

Для определения характеристик вибрирующих объектов с нанометровыми амплитудами без учета уровня внешней оптической обратной связи используется метод, основанный на проведении нор-

мировки амплитуды гармоники спектра вибраций отражателя на частоте дополнительных механических колебаний [12]. В данной работе предложено зарегистрированный автодинный сигнал при искомой амплитуде нановибраций раскладывать в спектральный ряд и регистрировать амплитуду первой гармонической составляющей спектра. При наложении дополнительных механических колебаний последовательно увеличивают их амплитуду до тех пор, пока первая гармоника спектра не достигнет максимума, и фиксируют ее амплитудное значение. Для определения искомой амплитуды

колебаний объекта используется следующее выражение:

$$\frac{S_x}{S_{1\,\text{max}}} = \frac{J_1\left(\frac{4\pi}{\lambda}\xi_x\right)}{J_1\left(\frac{4\pi}{\lambda}\xi_{\text{max}}\right)},\tag{17}$$

где  $S_x$  — амплитуда первой гармоники спектра автодинного сигнала при неизвестной величине нановибраций;  $S_{1\text{max}}$  — максимальное значение первой гармоники спектра автодинного сигнала, которому соответствует известное значение амплитуды вибраций  $\xi_{\text{max}}$ ;  $J_1$  — функция Бесселя первого порядка.

При наличии внешней оптической обратной связи амплитуда спектральной составляющей автодинного сигнала на частоте колебания объекта изменяется, как показано на рис. 3, 4. При этом  $\xi_{max}$  в (17) зависит от стационарного набега фазы автодинного



Рис. 5. Зависимости амплитуды первой гармоники спектра автодинного сигнала при неизвестной амплитуде нановибраций  $S_x$ , нормированной на ее максимальное значение  $S_{1max}$ , от амплитуды нановибраций объекта при разных уровнях внешней оптической обратной связи:

$$l - C = 0,0001; 2 - C = 0,5; 3 - C = 0,9$$

сигнала  $\theta$  и уровня обратной связи *C*. Таким образом, можно ожидать, что применение выражения (17) для определения амплитуд нановибраций без учета зависимости  $S_x/S_{1\text{max}}$  от уровня обратной связи может приводить к значительным погрешностям.

Для учета уровня внешней оптической обратной связи нами предложено построить нормировочную зависимость  $S_x/S_{1max}$  от амплитуды вибраций  $\xi$ . Зависимости  $S_x/S_{1max}$  от  $\xi$  построены из соотношения для функции автодинного сигнала (9) при использовании ряда Фурье (16). Эти зависимости при разных уровнях обратной связи приведены на рис. 5.

Зависимости, представленные на рис. 5, построены при стационарном набеге фазы  $\theta = 0,5\pi$ , соответствующем максимальному значению первой гармоники спектра автодинного сигнала.



Экспериментальные исследования проводились на полупроводниковом лазерном автодине, в качестве источника излучения которого использовался лазерный диод RLD-650 с характеристиками: мощность излучения 5 мВт, длина волны 654 нм. В качестве внешнего отражателя использовался пьезоизлучатель типа VSB35EW0701B.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 6. Излучение полупроводникового лазера 1, запитываемого от источника тока 2, направлялось на отражатель 3, закрепленный на пьезокерамике 4, колебания которой возбуждались генератором звуковых колебаний 5. Часть излучения, отраженного от объекта, возвращалась в резонатор полупроводникового лазера, изменение выходной мощности которого регистрировалось фотодетек-





Рис. 7. Измеренный автодинный сигнал вибраций объекта (a) с амплитудой вибраций, соответствующей максимальному значению первой гармоники его спектра ( $\delta$ )



Рис. 8. Измеренный автодинный сигнал при микровибрациях объекта для определения уровня обратной связи

тором 6. Изменение уровня обратной связи проводилось путем изменения степени фокусировки пучка лазерного излучения. Сигнал с фотодетектора поступал через широкополосный усилитель 8, содержащий фильтр переменного сигнала 7, на вход аналого-цифрового преобразователя 9 компьютера 10 для сохранения в памяти и последующей обработки.

С помощью генератора звуковых колебаний в пьезокерамике вызывались дополнительные механические вибрации, амплитуда которых изменялась во времени. Амплитуда дополнительных вибраций увеличивалась до тех пор, пока амплитуда первой гармоники спектра автодинного сигнала не достигала максимального значения, при котором фиксировался автодинный сигнал. По его спектру определялось максимальное значение амплитуды первой гармоники S<sub>1max</sub>. На рис. 7, а приведена форма измеренного автодинного сигнала при максимальном значении первой спектральной составляющей, на рис. 7, б — его спектр. Усредненное значение  $S_{1 \text{ max}}$  составило 0,277 отн. ед.

Для определения уровня обратной связи амплитуду дополнительных механических колебаний увеличивали до микрометровых значений. На рис. 8 приведена форма экспериментального автодинного сигнала при микровибрациях.

Усредненное отношение времени убывания ко времени нарастания составило 0,79. Такому отношению соответствует уровень внешней оптической обратной связи C = 0,53 (см. рис. 2, кривая *3*).

После исключения дополнительных механических колебаний измерялся автодинный сигнал виб-

| Измеренный уровень<br>обратной связи | Значение искомой амплитуды<br>нановибраций ξ с учетом уровня<br>обратной связи, нм | Значение амплитуды<br>нановибраций ξ без учета уровня<br>обратной связи, нм | Относительная погрешность<br>определения амплитуды<br>нановибраций δ <sub>ξ</sub> без учета<br>уровня обратной связи, % |
|--------------------------------------|--|---|---|
| C = 0,19                             | 30   | 36  | 24  |
| C = 0,39                             | 27   | 40  | 38  |
| C = 0,53                             | 30   | 52  | 79  |





раций объекта с неизвестной нанометровой амплитудой при вычисленном уровне обратной связи и известных параметрах  $S_{1\text{max}}$  и  $\xi_{\text{max}}$ . Форма и спектр измеренного автодинного сигнала приведены на рис. 9. Усредненное значение амплитуды первой гармоники  $S_x$  составило 0,207 отн. ед. Отношение  $S_x/S_{1\text{max}}$  для приведенных экспериментальных автодинных сигналов, составило 0,75.

Для полученного уровня обратной связи C = 0,53была построена нормировочная зависимость  $S_x/S_{1\text{max}}$ от амплитуды вибрации  $\xi$ , представленная на рис. 10, по которой была определена амплитуда нановибраций для автодинного сигнала, приведенного на рис. 9, *a*, которая составила 30 нм. Без учета уровня внешней оптической обратной связи (см. рис. 5, кривая *1*) измеренная описанным выше методом амплитуда нановибраций составила 52 нм.

Результаты измерений амплитуды нановибраций ξ с учетом уровня обратной связи и без его учета для различных уровней обратной связи приведены в таблице. Измерения проводились многократно



Рис. 10. Зависимость  $S_x/S_{1\text{max}}$  от амплитуды вибрации  $\xi$  при уровне обратной связи C = 0,53

в целях повышения их достоверности. При вычислениях использовались усредненные значения измеренных величин. По результатам измерений при различных уровнях обратной связи среднее значение амплитуды нановибраций составило 29 нм.

Как следует из результатов, приведенных в таблице, с ростом уровня обратной связи увеличива-

ется погрешность определения амплитуды нановибраций, если влияние обратной связи в автодинной системе на результат измерений не учитывается.

Таким образом, по отношению времени убывания ко времени нарастания функции автодинного сигнала при возбуждении в отражателе гармонических вибраций можно сравнительно просто определить уровень внешней оптической обратной связи.

Показано, что в методе определения амплитуды нановибраций, заключающемся в измерении отношения амплитуд первых спектральных составляющих автодинного сигнала при нановибрациях и при наложении дополнительных механических колебаний, учет уровня внешней оптической обратной связи позволяет значительно повысить точность измерений.

#### Список литературы

1. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Авдеев К. С. Изменение спектра сигнала лазерного полупроводникового автодина при фокусировке излучения // Изв. высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. 2009. Т. 17, № 2. С. 54–65.

2. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Калинкин М. Ю. Восстановление формы сложного движения объекта по сигналу автодинного детектирования полупроводникового лазера // ЖТФ. 2000. Т. 70, № 2. С. 125–129.

3. Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Измерение нанометровых вибраций полупроводниковым лазером на квантоворазмерных структурах, работающим в автодинном режиме // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 9. С. 51—57.

4. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Авдеев К. С. Определение расстояния до объекта с помощью частотномодулированного полупроводникового лазерного автодина // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, № 21. С. 72–77.

5. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Камышанский А. С. Измерение скорости движения объекта по спектру автодинного сигнала полупроводникового лазера на квантоворазмерных структурах // Микросистемная техника. 2004. № 2. С. 19—23. 6. Усанов Д. А., Скрипаль Ан. В., Добдин С. Ю. Определение ускорения при микро- и наносмещениях по автодинному сигналу полупроводникового лазера на квантоворазмерных структурах // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 21. С. 78—84.

7. Lang R., Kobayashi K. External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties // IEEE J. Quantum Electron. 1980. Vol. QE-16. P. 347–355.

8. **Tromborg B., Osmundsen J. H., Olesen H.** Stability analysis for a semi-conductor laser in an external cavity // IEEE J. Quantum Electron. 1984. Vol. QE-20. P. 1023–1032.

#### УДК 621.3.049.76/.774:681.5

- В. В. Симаков, д-р техн. наук, доц., зав. каф.,
- А. С. Ворошилов, аспирант,
- В. В. Галушка, аспирант,
- А. И. Гребенников, зав. лаб.,
- И. В. Синёв, аспирант,
- А. В. Смирнов, аспирант,
- С. Д. Сякина, аспирант,

В. В. Кисин, д-р техн. наук, проф., e-mail: kisin@sgu.ru, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

### РАСПОЗНАВАНИЕ ЗАПАХОВ ДЫМА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДИНАМИКИ ОТКЛИКА МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ МИКРОСИСТЕМЫ

#### Поступила в редакцию 20.04.2012

Исследовалась динамика отклика мультисенсорной микросистемы на воздействие газовоздушных смесей различного состава. Предварительная обработка сигналов микросистемы позволила повысить ее распознавательную способность при анализе запахов дыма от сгорания органических веществ.

**Ключевые слова:** мультисенсорная микросистема, распознавание запахов, динамика отклика сенсора, тонкие пленки, диоксид олова

При оптимизации технологических процессов на основе физико-химических методов анализа состава многокомпонентных газовых смесей существует проблема формирования целевой функции из большого объема многопараметрической информации. Особенно трудно решается эта задача при анализе запахов. Например, при дезодорации растительного масла на предприятиях пищевой промышленности в ходе технологического процесса необходимо контролировать удаление целого ряда альдегидов, кето9. Olesen H., Osmundsen J. H., Tromborg B. Nonlinear dynamics and spectral behavior for an external cavity laser // IEEE J. Quantum Electron. 1986. Vol. 22. P. 762–773.

10. Усанов Д. А., Скрипаль Ал. В., Скрипаль Ан. В. Физика полупроводниковых радиочастотных и оптических автодинов. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2003. 312 с.

11. **Pernick B. J.** Self-Consistent and Direct Reading Laser Homodyne Measurement Technique // Applied Optics. 1973. Vol. 12. Is. 3. P. 607–610.

12. Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Измерение микро- и нановибраций и перемещений с использованием полупроводниковых лазерных автодинов // Квант. Электроника. 2011. Т. 41, № 1. С. 86—94.

нов, других соединений, при очистке катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах требуется одновременный контроль содержания целого ряда соединений азота, серы, углеводородов [1, 2].

В последние десятилетия ведется разработка мультисенсорных микросистем, работающих по принципу обоняния млекопитающих, - регистрируются сигналы от набора неселективных сенсоров и обрабатываются с помошью методов распознавания образов. Такие микросистемы являются основой для создания нового класса миниатюрных и экономичных аналитических устройств — приборов типа "электронный нос" [3-5]. Микросистемы распознавания запахов могут найти широкое применение во многих областях техники, например, в системах управления технологическими процессами и контроля качества продукции, в противопожарных системах с возможностью записи истории возгорания и предупреждения пожаров, в качестве ядра индивидуального центра ранней медицинской диагностики на основе мобильных телефонов и т. д. [6]. Создание микросистем распознавания запахов позволит выйти на новый качественный уровень управления процессами горения, транспортировки и переработки энергоносителей, топливными технологиями, генерацией электричества, передачей, преобразованием и хранением теплоты [7-10].

Мультисенсорные системы типа "электронный нос" могут быть созданы на основе сенсоров, чувствительных к широкому спектру газов [11], причем одной из наиболее перспективных технологий является формирование мультисенсорной микросистемы в едином технологическом процессе. В качестве отклика отдельного сегмента мультисенсорной системы обычно используют отношение изменения проводимости активного слоя в газовоздушной пробе к ее значению в чистом воздухе [12]. Однако зависимость отклика сенсора одновременно от количества и сорта примеси в воздухе не позволяет разделить их вклад в изменение проводимости активного слоя сенсора. Поэтому для калибровки сенсорных матриц требуется трудоемкий процесс "обучения", в ходе которого проводится большое число измерений отклика мультисенсорной микросистемы на различные составы и концентрации газовоздушных смесей, что увеличивает стоимость и ограничивает применение таких систем.

В данной работе представлены результаты исследования динамики отклика мультисенсорных микросистем в газосмесительных системах на воздействие газовоздушной пробы. Выделен характеризующий сорт газа кинетический параметр, который не зависит от концентрации газа. Использование этого параметра в качестве признака распознавания позволило при сокращении времени срабатывания системы увеличить надежность распознавания запахов дыма от сгорания ряда органических веществ.

Динамика отклика сенсоров на воздействие газовоздушных проб исследовалась с помощью микросистемы с активным слоем на основе наноструктурированной тонкой пленки диоксида олова. Активный слой всех сенсоров микросистемы формировался в едином технологическом процессе на подложке из поликора методом магнетронного распыления стехиометрической мишени диоксида олова в аргонокислородной плазме высокочастотного разряда. Толщина активного слоя определялась эллипсометром SENTECH SE 400 15/42 (Sentech Instruments GmbH, Germany) и составляла от 200 до 1000 нм. Микроструктура и морфология слоя характеризовались с помощью электронного растрового микроскопа Mira II LMU (Tescan, a.s., Czech Republic). Диаметр зерен пленки изменялся от 20 до 200 нм в зависимости от технологического режима ее формирования. Зерна были ориентированы перпендикулярно плоскости подложки (рис. 1).

В качестве электрических контактов сенсоров были использованы 39 параллельных полосок платины 700 × 150 мкм, расположенных на расстоянии 50 мкм друг от друга. Тонкопленочные плати-

новые нагреватели были нанесены на обратную сторону подложки и позволяли поддерживать температуру поверхности активного слоя на уровне 300 °C с неравномерностью по площади не более 2 %. Температуру активного слоя микросистемы контролировали с помощью платиновых терморезисторов, сформированных на верхней стороне подложки. Калибровку терморезисторов проводили с помощью инфракрасной камеры типа TH 3100MR (NEC Instrument Ltd, Japan). Мультисенсорная микросистема монтировалась в стандартном металлокерамическом корпусе типа PGA-121. Проводимость сенсоров микросистемы измеряли с помощью устройства KAMINA (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Germany).

Динамику отклика сенсоров микросистемы исследовали в парах этанола или одной из газовых проб, полученных в результате фильтрации дымов от сгорания органических веществ — табака, хлопка, шерсти.

Измерения выполняли в камере с объемом 4 см<sup>3</sup>, в которую газовоздушную смесь подводили по трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6 мм. Смесь поступала в поток газа носителя (чистый возлух) через электромагнитный клапан с лиаметром и длиной канала 2 и 30 мм соответственно. Проводимость сенсоров измеряли в потоке с расходом 100 см<sup>3</sup>/мин. Время воздействия газовоздушной пробы было равно 6 мин с последующей продувкой измерительной камеры чистым воздухом в течение 1 ч. Выполнялось семь последовательных напусков каждой из газовоздушных смесей. Для всех проб наблюдалось обратимое увеличение проводимости сенсоров: продувка измерительной камеры чистым воздухом возвращала проводимость к исходному значению.

При перемещении мультисенсорной системы в объем, предварительно заполненный газовоздушной пробой, время установления стационарного

значения проводимости сенсоров не превышало 1 с (рис. 2, *a*). При использовании газосмесительной системы время релаксации проводимости составляло более 60 с (рис. 2, *б*). Следовательно, динамика отклика мультисенсорной микросистемы контролировалась в этом случае процессом изменения состава газовой среды в измерительной камере.

При анализе экспериментальных результатов предполагалось, что проба перемешивалась с потоком газа-носителя практически мгновенно после поступления через канал клапана. Потоки считались ламинарными, так как в условиях экспе-





римента число Рейнольдса не превышало 100 при критическом значении перехода в турбулентный режим течения, равном 2300. Постепенное изменение концентрации примеси в измерительной камере должно определяться в этом случае продувкой канала электромагнитного клапана. При этом, очевидно, реализуется вязкий ламинарный режим течения газа, так как для потока газа через клапан выполняется критерий Кнудсена  $Kn = \lambda/D \approx 10^{-5} \ll 10^{-3}$ , где  $\lambda \approx 10^{-5} \ldots 10^{-6}$  см — средняя длина свободного пробега молекул газа;  $D \approx 0,2$  см — диа-



Рис. 2. Динамика изменения нормированного сигнала одного из сенсоров микросистемы:

a — быстрое перемещение мультисенсорной микросистемы в заранее приготовленную газовоздушную смесь;  $\delta$  — замена атмосферы в измерительной камере с использованием газосмесительной системы. Маркеры — экспериментальные точки. Сплошная кривая — результаты расчета по формуле (7)

метр канала клапана. При вязком режиме течения слой газа у поверхности канала остается неподвижным, а остальные слои движутся со скоростями v(r), распределение которых по радиусу r в горизонтальном канале радиуса R определяется профилем Пуазейля:

$$v(r) = v_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right),$$
 (1)

где  $v_0 = \frac{R^2 \Delta_p}{4\eta L}$  — скорость потока газа на оси канала;  $\eta$  — динамическая вязкость газа;  $\Delta_p$  — разность давлений на концах канала; L — длина канала.

При мгновенном перемешивании слоев концентрацию примесного газа C(t) на выходе из канала электромагнитного клапана можно оценить отношением числа частиц примесного газа к числу молекул воздуха. При малых концентрациях

$$C(t) = \frac{\int_{0}^{r_{L}} C_{0}v(r)2\pi r dr}{\int_{0}^{R} v(r)2\pi r dr},$$
(2)

где  $r_L$  — радиус области газопровода, содержащей примесный газ, на выходе из канала длиной L от источника примеси с концентрацией  $C_0$ .

Из формулы (1) следует:

$$\frac{r_L(t)}{R} = \sqrt{1 - \frac{t_0}{t}},$$
 (3)

где  $t_0$  — характерное время, зависящее от условий эксперимента, геометрии газосмесительной системы, динамической вязкости газовой смеси  $\eta$ , которая при малых концентрациях примеси соответствует вязкости воздуха:

$$t_0 = \frac{4\eta}{\Delta_p} \frac{L^2}{R^2}.$$
 (4)

Таким образом, концентрация примеси в измерительной камере меняется со временем по гиперболическому закону:

$$C(t) = C_0 [1 - (t_0/t)^2.$$
 (5)

Зависимость проводимости газочувствительного слоя от концентрации примеси в газовоздушной смеси можно аппроксимировать степенным законом вида [13, 14]:

$$G \sim C^m, \tag{6}$$

где *m* — параметр, зависящий от сорта анализируемого газа.

- 51





*a* — проводимости сенсоров микросистемы *G<sub>s</sub>*, *б* и *в* — параметры *α*; *a*, *б* — проекция на плоскость первых двух компонент ЛДА, *в* — проекция классов на пространство первых трех компонент ЛДА. Ограничивающие классы окружности построены на этапе формирования модели. Радиусы окружностей соответствуют доверительной вероятности 0,95

### Алгоритм предварительной обработки сигналов мультисенсорной микросистемы при ее "обучении" и распознавании анализируемых газовоздушных проб

| №<br>этапа | Описание этапа   | Результат   |
|------------|--|---|
| 1          | Измерение динамики отклика каждого сенсора мультисенсорной микросистемы на воздействие анализируемой пробы (время напуска пробы – не менее 180 с)                | G = G(t),<br>где $G$ — проводимость активного слоя сенсора;<br>t — время  |
| 2          | Расчет нормированного сигнала сенсоров на воздействие газовой пробы  | $S = \frac{G - G_0}{G_s - G_0},$ где $G_0$ — проводимость активного слоя сенсора<br>в чистом воздухе; $G_s$ — стационарное значение<br>проводимости в газовой пробе |
| 3          | Определение линейного участка динамики изменения нормированного сигнала в области выхода на стационарное значение в координатах $x = t^{-2}$ ; $y = S$           | $t > t_0$   |
| 4          | Аппроксимация выбранного участка зависимости линейной функцией с помощью метода наименьших квадратов и вычисление признаков распознавания α                      | $S = 1 - \alpha x$  |
| 5          | Повторное выполнение пунктов 1—4 (не менее 7 раз для каждой газовоздушной пробы) и вычисление признака распознавания α для каждого сенсора микросистемы          | $\alpha_{ij}$ ,<br>где $i$ — порядковый номер сенсора микросис-<br>темы; $j = 1N$ — номер напуска; $N$ — число<br>напусков  |
| 6          | Проведение распознавания анализируемых проб методом линейного дискриминантного анализа с использованием в качестве признаков распознавания величин $\alpha_{ij}$ | Диаграмма рассеяния канонических перемен-<br>ных и выделение классов, соответствующих за-<br>пахам  |

Таким образом, можно ожидать, что при одинаковых условиях эксперимента для смесей различных газов динамика изменения проводимости активного слоя мультисенсорной системы будет определяться вязкостью газа η и показателем степени *m*:

$$G \sim \left[ C_0 \left( 1 - \left( \frac{t_0}{t} \right)^2 \right) \right]^m. \tag{7}$$

Результаты расчета нормированного сигнала мультисенсорной системы представлены на рис. 2,  $\delta$  сплошной кривой (характерное время  $t_0 \approx 60$  с, параметр  $m \approx 0,63$ ). Из рисунка видно, что формула (7) описывает экспериментальную зависимость вполне удовлетворительно.

Обработка этой зависимости в полулогарифмическом масштабе позволяет в области выхода проводимости на стационарное значение  $t \gg t_0$  определить параметр  $\alpha = mt_0^2$ , характеризующий сорт газа, но не его концентрацию:

$$S \approx 1 - \frac{\alpha}{t^2},$$
 (8)

где значение величины *S* дано в таблице, поясняющей алгоритм предварительной обработки сигналов мультисенсорной микросистемы при распознавании сложных газовых смесей.

Линейный дискриминантный анализ (ЛДА) [15—17] выполнялся с помощью программы Statistica 6.0 (StatSoft Inc., USA).

На рис. 3 приведены результаты обработки отклика сенсорной матрицы на воздействие газовых проб, содержащих продукты сгорания органических веществ.

Рис. 3, *а*, *б* показывает результаты анализа в проекции на плоскость первых двух компонент ЛДА; рис. 3, *в* — в проекции на пространство первых трех компонент. В качестве входных переменных использовались установившиеся в газовоздушной пробе значения проводимости сенсоров микросистемы  $G_s$  (рис. 3, *a*) и значения параметров а (рис. 3, *б* и 3, *в*). Из рисунка видно, что использование параметров  $\alpha$  в качестве входных переменных ЛДА увеличивает расстояние между классами (расстояние Махаланобиса), т. е. повышает распознавательную способность мультисенсорной микросистемы.

Таким образом, в работе выполнено распознавание газовых смесей сложного состава с помощью анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы на воздействие газовоздушных смесей различного состава. Показано, что использование предварительной обработки сигналов сенсорных сегментов улучшает распознавательную способность микросистемы. Это улучшение обусловлено, по-видимому, тем, что в качестве входных переменных для распознавания выбраны параметры, значение которых в большей степени определяется сортом газа, а не его концентрацией в газовоздушной смеси.

Работа поддержана грантом № 10-08-00631-а Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грантом № А/11/73956 совместной программы "Михаил Ломоносов III" Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки Российской Федерации.

#### Список литературы

1. Васильева Г. Ф. Дезодорация масел и жиров. СПб: ГИОРД, 2000. 192 с.

2. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.

3. Gardner J. W., Bartlett P. N. Electronic Noses: Principles and Applications. Oxford: Oxford University Press, UK, 1999. 272 p.

4. **Waser R.** (ed.). Nanoelectronics and Information Technology. Berlin: Wiley-VCH, 2012. 1040 p.

5. **Irudayaraj J., Reh C.** (ed.). Nondestructive Testing of Food Quality. S. 1: John Wiley & Sons, 2007.

6. **Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T. and Gardner J. W.** (eds.). Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

7. **Ohmori S., Ohno Y., Makino T.** Application of an electronic nose system for evaluation of unpleasant odor in coated tablets // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2005. Vol. 59. P. 289–297.

8. **Baby R. E., Cabezas M., Walsöe de Reca E. N.** Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. Vol. 69. P. 214–218.

9. Canhoto O., Magan N. Electronic nose technology for the detection of microbial and chemical contamination of potable water // Sensors and Actuators B: Chemical. 2005. Vol. 106. P. 3–6.

10. **Morvan M., Talou T., Gaset A.** et al. Electronic-nose systems for control quality applications in automotive industry // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. Vol. 69. P. 384–388.

11. **Gopel W.** New materials and transducers for chemical sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1994. Vol. 18–19. P. 1–21.

12. Lalauze R. Physico-Chemistry of Solid-Gas Interfaces. S. l.: John Wiley & Sons, 2008. 432 p.

13. Morrison S. R. Chemical Sensors. Semiconductor Sensors / ed. S. M. Sze. S. I.: Wiley, 1994. P. 383–413.

14. Кисин В. В., Сысоев В. В., Ворошилов С. А., Симаков В. В. Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 3. С. 314—317.

15. Jurs P. C., Bakken G. A., McClelland H. E. Computation Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes // Chemical Review. 2000. Vol. 100. P. 2649–2678.

16. Henrion R., Henrion G. Multivariate Datenanalyse. Berlin: Springer-Verlag, 1995.

17. Webb A. R., Copsey K. D., Cawley G. Statistical Pattern Recognition. John Wiley & Sons, 2011. 666 p.

Hobas Kunza

#### Наноструктурные покрытия / Под ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссона. М.: Техносфера, 2011. 752 с. + 3 стр. цв. вкл. ISBN 978-5-94836-182-6. Цена 1300 р.

В книге представлены материалы по наноструктурированным покрытиям, рассмотрены их свойства и характеристики, описаны экспериментальные модели, дано исчерпывающее представление о текущем состоянии дел в этой важнейшей сфере. Здесь представлены мнения признанных специалистов мирового уровня таким образом, чтобы их материалы дополнялись данными инженеров о воздействии и характеристиках этих покрытий. Эта особенность книги отличает ее от других публикаций в данной области.

Сборник предназначен для широкого круга читателей — от аспирантов до профессоров, а также для исследователей из смежных областей промышленности и инженеров, заинтересованных возможностями практического применения наноструктурированных материалов.

#### КАК ЗАКАЗАТ Ь НАШИ КНИГИ? 125319, Москва, а/я 91; 📇 (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru

### CONTENTS

Dayneko S. V., Artem'ev M. V., Nabiev I. R., Tedoradze M. G., Chistyakov A. A. Solar Cell Based on Hybrid Semiconductor quantum dots (QDs) are characterized by high extinction coefficients adjustable by varying the nanoparticle size and a high quantum yield of charge generation. QDs have the advantage of efficient charge transfer from them to organic semiconductors.

We have developed hybrid materials based on semiconductor organic semiconductors polyimide (PI) or poly(2-methoxy-5(2'-ethyl) hexoxy-phenylenevinylene) (MEH-PPV) and CdSe QDs. The photovoltaic efficiency of optimized PI-QDs structures approaches that of the best performing systems based on the MEH-PPV. Incorporation of QDs in MEH-PPV has been demonstrated to increase the photovoltaic efficiency of the system by 50 %, thus allowing the development of novel QD-based inorganic/organic hybrid materials with considerably improved photovoltaic properties. Keywords: hybrid materials, nanocrystals, photovoltaics, photoluminescence, organic semiconductor, solar cell

Korostelev V. F., Khromova L. P., Bol'shakov A. E. Formation of Nanostructures Reinforced with Quasicrystalline This article describes how to the interactions of atoms and their associations, initiated by the pressure to 500 MPa on the molten metal at a temperature of 150...200K more than the crystallization temperature. Based on the analysis of the results calorimetric, dilatometric, X-ray diffraction and metallographic studies using data from the measurement of mechanical properties, and the possibility to improve the elastic properties of the alloy B96U. This result was achieved due to the formation of nanostructures reinforced with non-equilibrium quasicrystalline phases. **Keywords:** reinforcing the non-equilibrium phases, quasicrystals, improvement the properties of the alloy

Eroshkin P. A., Romanko V. A., Sheshin E. P. Low-Power X-Ray Tubes with Emission Cathode Nanostructured Car-The principles of X-ray tubes functioning and constructions are presented. The history of the X-ray equipment development and the prospects for further improvement are highlighted. The comparison of the properties of the X-ray tubes with hot cathodes and with field-emission cathodes is given. Keywords: X-ray tube, field emission, nanostrucured carbon materials

Despotuli A. L., Andreeva A. V. Model, Method and Formalism of New Approach to Description of Ionic Transport The new dynamico-kinetic approach for the detailed description of processes of fast ionic transport (FIT) in area of ideally polarized heterojunctions of solid electrolyte/electronic conductor (SE/EC), which are functional elements of perspective devices of nanoelectronics and nano(micro)systems, is offered in nanoionics. The approach includes: (i) structure - dynamic model (C-DM) which treats from uniform positions both fast and slow processes in the SE/EC area as a movement of mobile ions in the potential relief distorted on heteroboundary; (ii) method of the "hidden" variables describing on a sub-nanometer scale the FIT processes in terms of concentration of mobile ions on crystallographic planes in the area of thin structure of double electric layer (DEL); (iii) physical and mathematical formalism which operates with the hidden variables and is based on a principle of detailed balance and the kinetic equation in the form of the particle conservation law.

Keywords: dynamico-kinetic approach in nanoionics, solid electrolytes, advanced superionic conductors, ideally polarized heterojunction, double electric layer thin structure, hidden variables, detailed balance

In the article, calibration of thermocouples of a heat flux sensor is discussed. The structure of interest contains a bulk micromachined silicon membrane. Aluminium -polysilicon thermocouples are made on the planar face of membrane by means of surface micromachining. Two integrated resistors are asymmetrically located relative to thermocouples with the goal of calibration of the last one. Possibility of linear and square-law coefficients definition of thermo-emf is shown in the scope of this paper. Finite-element model efficiency for the task of temperature field determination within the chip of the heat flux sensor is assessed.

Keywords: sensor, termopiles, calibration, finite elements method

Abrosimova N. D., Smolin V. K. Self-Descriptiveness Increase of SOI Heterostructure Parameters Measure by Ellip-Consider questions of control of semiconductors heterostructure layers by ellipsometry method. Shown selfdescriptiveness of developed methods. Keywords: ellipsometry, SOI, SOS

Maltsev P. P., Lisitskiy A. P., Pavlov A. Yu., Shchavruk N. V., Poboykina N. V., Khachatryan V. D. The Possibility This article is devoted reviewof possible technical solutions of varactors, which made in the form of variable capacitors used technology micro electromechanical systems (MEMS). Validation of these solutions and the possibility their production on the substrates of gallium arsenide. The order was ensure the integration of MEMS varactors with microwave devices on a single chip with use some technological methods. This integration will get a system on a chip (SoC), that will provide economic benefits and will reduce the size of the system.

**Keywords:** microelectromechanical systems (MEMS), micromachined tunable capacitor, microwave monolithical integrated circuits (MMIC), varactor, radio frequency, varactor with variable dielectric, varactor with variable overlap area, varactor with variable gap

**Keywords:** microelectromechanical systems (MEMS), selective laser sintering (SLS), titanium nickel (nitinol), shape memory effect (SME), drug delivery systems (DDS), tissue engineering matrix (scaffolds)

Keywords: multisensor microsystem, aroma recognition, sensor response dynamics, thin films, tin dioxide

#### 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://novtex.ru/nmst/

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 Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 18.07.2012. Подписано в печать 23.08.2012. Формат 60×88 1/8. Заказ МС912.

Цена договорная Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз».

Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 5/7, стр. 2, офис 2.

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 9, 2012 –