Nº 1(150) **◆** 2013

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России и в систему Российского индекса научного цитирования

Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В. Асеев А. Л. 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. 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: Издательство

"Новые технологии"

СОЛЕРЖАНИЕ

Издается	с	1999	г.
, ,			

ПОΔΠИСКА: Адрес для пер по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)	реписки: ва, Стромынский пер., д. 4 novtex.ru
Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по н в свободном доступе на сайтах журнала (http://novtex.ru/nmst/, h научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронн статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 г. в раздел	астоящее время находятся ttp://www.microsystems.ru) и ые версии полнотекстовых е "АРХИВ".
Contents.	
взгляд со стороны. Часть І.	
Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной на	ноэлектроники, или
информатизация испытательных и метрологических центро	в датчиков физиче- 45
Гавриленкова М. Д., Акимов С. В., Крылов А. Д. Комплекс	ная автоматизация и
МЭМП при случайных воздействиях	40
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ Васюков В. Н. Лрагунов В. П. Остертак Л. И. Анализ раб	ОТЫ МОСТОВОГО
лойных планарных структурах BS1/NBFO	
Брехов К. А., Кудрявцев А. В., Ильин Н. А., Шерстюк Н. Э. Переключение диэлектрической поляризации в сегнетоэлек нейим и начествии стриктирах PST /NPEO	., Мишина Е. Д. ктрических мультис-
Колотов О. С., Муравьёв А. М., Плотникова Н. В., Поляков I Шаман Ю. П. Высокочастотные свойства нанообъектов с ф териалом	1. А., Сырьев Н. Е., рерромагнитным ма-
собственных дефектов на свойства структур диоксида олова Амеличев В. В., Белов А. Н., Назаркина Ю. В, Галперин В. А.	а 27 , Касаткин С. И.,
ренсодержащего минерала шунгита	а и концентрации
Мосин О. В., Игнатов И. И. Состав и структурные свойств	а природного фулле-
трода на свойства пленок ЦТС, сформированных методом хим из растворов	иического осаждения 15
Вишневский А. С., Воротилов К. А., Жигалина О. М., Ланцев А Подгорный Ю. В., Серегин Д. С. Исследование влияния струк	Н., туры нижнего элек-
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНО	ОВЫ МНСТ
распознавания информационных образов наноматериалов	9
МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ Колешко В М. Воробей Е. А. Прудникова Е. П. Интеллек	туальная система
Хабибуллин Р. А. Технология создания наногетероструктур $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/Al_xGa_{1-x}As$ на арсениде галлия	6
Гавриленко В. П., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Раков А. Филиппов М. Н., Шаронов В. А. Влияние контаминации в тровом электронном микроскопе на профиль рельефных эл вого диапазона	. В., Тодуа II. А., низковольтном рас- иементов нанометро-
НАНОТЕХНОЛОГИЯ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ	

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2013

*ФL*анотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 621.382

В. П. Гавриленко^{1, 2}, д-р физ.-мат. наук, зам. ген. директора, А. Ю. Кузин¹, д-р техн. наук, проф., зам. ген. директора, **В. Б. Митюхляев**¹, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., e-mail: fgupnicpv@mail.ru, **А. В. Раков**¹, д-р физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр., П. А. Тодуа^{1, 2}, д-р физ.-мат. наук, проф., ген. директор, **М. Н. Филиппов**^{1, 2, 3}, д-р физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотр., **В. А. Шаронов**^{1, 2}, канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр. ¹ Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, г. Москва, ² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный МО, ³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, РАН, Москва.

ВЛИЯНИЕ КОНТАМИНАЦИИ В НИЗКОВОЛЬТНОМ РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ НА ПРОФИЛЬ РЕЛЬЕФНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Поступила в редакцию 09.07.2012

Представлены результаты исследований влияния контаминации в РЭМ S-4800 при энергии электронов 1 кэВ на профиль рельефных элементов меры МШПС-2.0К. Показано, что в результате электронного облучения увеличивается ширина нижнего основания рельефных элементов и получены зависимости ширины нижнего основания от дозы электронного облучения при разных режимах облучения. Приведены результаты влияния режима облучения на толщину контаминационной пленки.

Ключевые слова: контаминация, низковольтный растровый электронный микроскоп, рельефные элементы, доза электронного облучения

Введение

Растровые электронные микроскопы (РЭМ) широко используются для проведения измерений геометрических параметров объектов в микро- и нанометровом диапазонах. Особенно актуально при-

менение для этих целей низковольтного РЭМ, в частности, в микроэлектронной промышленности, где обычной практикой является использование низковольтного РЭМ для контроля фоторезистов. Уменьшение энергии электронов пучка до 1 кэВ и менее позволяет минимизировать процессы деградации фоторезистов в результате электронного воздействия.

Тем не менее, при проведении исследований в РЭМ необходимо учитывать процессы электронностимулированного образования контаминационной пленки на поверхности исследуемого образца. Эффект контаминации обусловлен полимеризацией углеводородных молекул, адсорбированных поверхностью, под действием электронов пучка РЭМ [1]. Считается [2], что данный эффект можно уменьшить, но нельзя от него полностью избавиться. Образование контаминационной пленки на рельефных элементах поверхности способно изменить их форму, что необходимо учитывать, когда измеряются объекты нанометровых размеров.

Эффект контаминации способен влиять как на сам объект измерений, поскольку он подвергается модификации, так и на метрологические характеристики РЭМ, поскольку для калибровки увеличения РЭМ используется мера, которая сама может подвергаться контаминации в процессе калибровки РЭМ. В работе [3] исследована проблема контаминационно-обусловленной деградации стандартного образца NIST, вызванная его многократным облучением электронами с энергией 0,6 кэВ. Вышеназванный стандартный образец NIST выполнен в виде шаговой структуры на кремнии, и в работе [3] предложена методика по оценке допустимого числа измерений в процессе калибровки с использованием указанного стандартного образца.

Используемая в работе [3] методика измерений основана на непрерывном сканировании области тестовой структуры и регистрации происходящих в результате контаминации изменений, а допустимое число измерений при калибровке определялось в соответствии с выбранным критерием изменения контраста изображения от тестовой структуры.

Нами в работе [4] показано на примере облучения электронами с энергией 20 кэВ, что уровень контаминации образца в РЭМ зависит не только от числа сканирований, но и от характера сканирований: непрерывный цикл сканирований или прерывистый. Это имеет существенное значение для корректной оценки контаминации тестового образца при калибровках, поскольку процедуры калибровок не являются процессом непрерывного сканирования. В данной работе на примере меры ширины и периода МШПС-2.0К исследуется изменение геометрических параметров нанорельефа поверхности, а именно ширины нижнего основания меры, в результате контаминации в низковольтном РЭМ с энергией электронов 1 кэВ и дается сравнительный анализ толщины контаминационной пленки для разных режимов облучения.

Условия эксперимента

Используемая в наших экспериментах мера ширины и периода МШПС-2.0К изготовлена на подложке из монокристаллического кремния, ориентированного по плоскости (100), методом фотолитографии с последующим травлением. Мера состоит из 15 однотипных шаговых структур, каждая из которых имеет номинальное значение шага 2 мкм и состоит из десяти выступов, разделенных канавками (нумерация выступов осуществляется по порядку, начиная с крайнего выступа шаговой структуры).

Схематическое изображение фрагмента рельефной структуры меры представлено на рис. 1. Выступы трапецеидальной формы сформированы в подложке методом анизотропного травления так, что боковые стенки выступов совпадают с плоскостями {111}. Таким образом, выступы имеют в сечении вид равнобедренной трапеции с углом при нижнем основании 54,7°.

Исследования процессов контаминации проводились на РЭМ S-4800 (фирма HITACHI) с использованием режимов регистрации вторичных электронов (ВЭ) и обратнорассеянных электронов (ОРЭ). РЭМ S-4800 оснащен автоэмиссионным катодом холодного типа и вакуумной системой, содержащей турбомолекулярный насос и масляный форвакуумный насос.

Были реализованы два режима облучения. В режиме облучения № 1, называемом далее квазинепрерывным, облучение электронами с энергией 1 кэВ и током 19 пА происходило в течение четырех циклов. Каждый цикл состоял из многократного непрерывного сканирования электронным пучком в течение 9 мин и последующего перерыва в течение 3 мин, когда область облучения не подвергалась



Рис. 1. Схематическое изображение рельефной структуры меры МШПС-2.0К

экспозиции электронным пучком. При этом длительность кадровой развертки при сканировании составляла 40 с. В начале каждого цикла и в конце последнего цикла проводилось сканирование с аналогичными параметрами электронного пучка в целях записи изображения в режиме ВЭ для его последующей обработки. Облучению подвергались выступы 2 и 3 шаговой структуры, причем размер растра составлял $3,6 \times 2,7$ мкм (увеличение РЭМ $\times 35 \cdot 10^3$), а область облучения располагалась симметрично относительно выступов 2 и 3. Во время трехминутного перерыва проводилась корректировка фокуса на элементах меры, удаленных от облучаемой области. Итоговая доза электронного облучения к концу 4-го цикла составила 41 нКл.

Режим облучения № 2, называемый далее прерывистым, состоял из повторяющихся циклов, гле каждый цикл заключался в однократном сканировании электронным пучком по растру размером $3,6 \times 2,7$ мкм (увеличение РЭМ $\times 35 \cdot 10^3$) в течение 40 с и последующем прерывании электронного пучка на время 10 мин. РЭМ-изображение в режиме ВЭ, соответствующее каждому сканированию, заносилось в память компьютера для последующей обработки. Всего было проведено 25 циклов облучения электронами с энергией 1 кэВ и током 19 пА. Облучению подвергались выступы 8 и 9 шаговой структуры меры таким образом, что область облучения располагалась симметрично относительно указанных выступов. Итоговая доза электронного облучения в режиме № 2 составила 19 нКл.

РЭМ-изображения контаминированных областей в режиме регистрации обратнорассеянных электронов были получены при ускоряющем напряжении 3 кВ с помощью детектора YAGBSE.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Геометрические параметры профиля выступов меры определялись по полученным РЭМ-изображениям в соответствии с моделью [5]. По указанной модели для трапецеидального рельефного элемента в кремнии (профиль которого представлен на рис. 2, e) реальный РЭМ-видеосигнал (рис. 2, a) в режиме ВЭ аппроксимируется кусочно-линейной функцией, представленной на рис. 2, b. Точками 1, 2, 3, 4 на рис. 2, b указаны середины линейных участков профиля видеосигнала, которые являются характерными точками профиля элемента рельефа. Между точками 2 и 3 расстояние u_p соответствует ширине верхнего основания.

Обработка РЭМ-изображений в режиме ВЭ осуществлялась по алгоритму [5] с помощью компьютерной программы, позволяющей проводить усреднение по группе строк в целях улучшения соотношения сигнал/шум. Вычислялась ширина нижнего основания b_p выступов меры.

Зависимости ширины нижнего основания выступов исследуемой меры от дозы электронного облучения для режимов облучения № 1 и № 2 приведены на рис. 3—4. Как следует из представленных рисунков,



Рис. 2. Профиль видеосигнала (*a*) низковольтного РЭМ при сканировании выступа трапецеидальной формы (*в*), линейная аппроксимация (*б*) видеосигнала. Штриховыми линиями на рисунке показаны связи граничных точек выступа с контрольными точками видеосигнала

в результате контаминации происходит уширение нижнего основания выступов меры: на 8,5 нм при дозе облучения 41 нм в казинепрерывном режиме и на 11 нм при дозе облучения 19 нм в прерывистом режиме. Указанные дозовые зависимости носят практически линейный характер, но для прерывистого режима облучения скорость изменения ширины нижнего основания, отнесенная к дозе облучения, более чем в 2,5 раза выше, чем для квазинепрерывного.

Для анализа полученных результатов рассмотрим механизм формирования контаминационной пленки. Источником контаминационной пленки в РЭМ являются различные молекулы углеводородов типа C_nH_{2n+2} [1]. Под действием электронного облучения отдельные органические молекулы, локализованные на поверхности образца, приобретают свободные связи, способные соединять соседние молекулы в конгломераты и таким образом формировать пленку на ее поверхности. В [2] приводятся основные источники органических молекул:

- адсорбированные слои углеводородов на самом образце (возникающие при нахождении образца в атмосферных условиях);
- молекулы углеводородов, входящие в состав остаточной атмосферы камеры образцов, источником которых может быть вакуумное масло из насосов откачки (например, диффузионного насоса), резиновые вакуумные уплотнения и адсорбированные слои на стенках камеры.

Процесс контаминации можно описать следующим уравнением в частных производных [6]:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \frac{p}{\left(2\pi m k T\right)^{1/2}} - \frac{n}{\tau_0} + \lambda \nabla^2 n - K, \tag{1}$$

где n — поверхностная плотность адсорбированных молекул массой m; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; p — парциальное давление молекул углеводородов; τ_0 — постоянная времени десорбции; λ — константа диффузии; K — темп контаминации.

Первый член правой части уравнения (1) обозначает число молекул, падающих на единицу площади, второй член — темп десорбции с поверхности, третий член — процесс поверхностной диффузии.

Согласно данным [7] основную роль в электронно-стимулированном осаждении углеводородов играют электроны с энергией от 5 эВ до нескольких сотен эВ. Таким образом, контаминация обусловлена медленными вторичными электронами, которые генерируются как первичным пучком, так и обратно рассеянными электронами при их выходе на поверхность образца. В соответствии с [7] темп контаминации К можно выразить через характерное сечение контаминации σ и плотность потока *j* медленных вторичных электронов:



Рис. З Зависимость ширины нижнего основания b_p выступа 2 исследуемой меры от дозы электронного облучения для квазинепрерывного режима облучения (режим № 1)





При наличии условно "безмасляного" вакуума, который обеспечивается в наших условиях турбомолекулярным насосом, мы можем пренебречь первым и вторым членами в правой части (1) и для стационарных условий возбуждения получаем для темпа контаминации

$$K = \lambda \nabla^2 n. \tag{3}$$

Таким образом, темп контаминации определяется поверхностной диффузией углеводородных молекул, а область облучения играет роль их стока.

В случае прерывания электронного облучения наблюдается диффузия углеводородных молекул к области, где происходило облучение:

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \lambda \nabla^2 n, \tag{4}$$

в результате чего их концентрация в этой области возрастает. Поэтому в соответствии с формулой (3) темп контаминации, отнесенный к дозе электронного облучения, более высокий при прерывистом облучении, что подтверждается данными изменений размерных параметров рельефных элементов при контаминации.

Дополнительные данные об уровне контаминации были получены с использованием режима регистрации обратнорассеянных электронов при энергии электронов пучка 3 кэВ. Для гомогенного образца интенсивность сигнала ОРЭ примерно пропорциональна среднему атомному номеру Z образца [8] при $Z \le 20$. Для тонкой пленки с атомным номером Z_1 на подложке с атомным номером Z_2 средний атомный номер такой структуры зависит от значений Z_1 и Z_2 и соотношения толщины пленки и области выхода ОРЭ. В данном случае $Z_2 = 14$, а состав контаминационной пленки согласно [1] определяется формулой C_nH_{2n + 2} [1], и поэтому $Z_1 < 6$. Таким образом, сигнал ОРЭ будет уменьшаться с увеличением толщины контаминационной пленки в силу уменьшения среднего атомного номера слоистой структуры.

Анализ РЭМ-изображений, полученных в режиме регистрации ОРЭ, показал, что относительное уменьшение сигнала ОРЭ после контаминации составило 15 % для облучения в квазинепрерывном режиме с дозой 41 нКл и 28 % для прерывистого режима облучения с дозой 19 нКл. Таким образом, прерывистый режим облучения при дозе 19 нКл создает более толстую пленку контаминации, чем квазинепрерывный режим при дозе 41 нКл. В итоге можно заключить, что при условии одинаковой дозы облучения наличие прерываний при облучении способствует образованию более толстой контаминационной пленки.

Таким образом, полученные данные с использованием режима ОРЭ подтверждают, что темп контаминации, отнесенный к дозе электронного облучения, более высокий при прерывистом облучении.

По совокупности проведенных измерений можно констатировать, что дозовые зависимости ширины нижнего основания выступов меры, обусловленные контаминацией в РЭМ, существенно зависят от характера набора дозы электронного облучения. Изменения указанных параметров в расчете на единицу дозы облучения существенно выше (более чем в 2,5 раза) для прерывистого характера облучения (режим № 2), чем для квазинепрерывного (режим № 1). Поэтому оценки влияния контаминации, выполненные на основе непрерывного облучения меры, как это сделано в [3], могут дать завышенные значения допустимого числа измерений в одной области (рекомендованное в [3] число измерений 25).

Выводы

Облучение рельефных элементов трапецеидальной формы на поверхности монокристаллического кремния в РЭМ электронами с энергией 1 кэВ приводит к увеличению ширины нижнего основания элементов рельефа вследствие контаминации, вызванной электронным пучком.

Для одной и той же дозы облучения электронами с энергией 1 кэВ в РЭМ наличие пауз в облучении приводит к увеличению уровня контаминации, что выражается в образовании более толстой контаминационной пленки и большем изменении геометрических параметров рельефных элементов. Скорость изменения ширины нижнего основания вследствие контаминации, отнесенная к дозе облучения, увеличивается более чем в 2,5 раза при наличии пауз в облучении. В условиях проведенного эксперимента увеличение ширины нижнего основания составило 8,5 нм при дозе облучения 41 нКл в квазинепрерывном режиме и 11 нм при дозе облучения 19 нКл в прерывистом режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.552.11.7038) с использованием оборудования ЦКП НИЦПВ в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы".

Список литературы

1. Жданов Г. С. О скорости углеводородного загрязнения объектов в микрозондовых системах // Поверхность. 1983. № 1. C. 65--72

2. Postek M. T. An approach to the reduction of hydrocarbon contamination in the scanning electron microscope // Scanning. 1996. V. 18, N 4. P. 269–274.

3. Tortonese M., Guan Y., Prochazka J. NIST-traceable calibration of CD-SEM magnification using a 100 nm pitch standard // Proc. of SPIE. 2003. V. 5038. P. 711—718.
4. Гавриленко В. П., Митюхляев В. Б., Раков А. В., То-дуа П. А., Филиппов М. Н., Шаронов В. А. Влияние кон-

таминации в РЭМ на профиль рельефных элементов нано-метрового диапазона // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 2. C. 2–6. 5. Novikov Yu. A., Ozerin Yu. V., Rakov A. V., Todua P. A.

Method for linear measurements in the nanometre range // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 18, N 2. P. 367–374.

6. Reimer L. Transmission electron microscopy: Physics of image

formation and microanalysis // New York: Springer. 1997. P. 492. 7. Silvis-Cividjan N., Hagen C. W., Kruit P. Spatial resolution limits in electron-beam-induced deposition // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 084905-1-084905-12.

8. Гоулдстейн Дж., Ныобери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х кн. Книга 1 / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.

УДК 621.382.323

Р. А. Хабибуллин, мл. науч. сотр., e-mail: khabibullin_r@mail.ru, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН), г. Москва

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР Al_xGa_{1 - x}As/In_yGa_{1 - y}As/Al_xGa_{1 - x}As НА АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Поступила в редакцию 25.07.2012

Представлены разработка и исследование перспективного материала для наноэлектроники — наногетероструктур с приповерхностными квантовыми ямами AlGaAs/InGaAs/GaAs с тонким подзатворным барьерным слоем. Разработан полевой транзистор с частотой усиления по току 110 ГГц.

Ключевые слова: наногетероструктура, A3B5, молекулярно-лучевая эпитаксия, полевой транзистор с затвором Шоттки

Введение

На сегодняшний день приборы гетероструктурной сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники активно применяются в приложениях радиолокации, спутниковом телевидении, многоканальных системах беспроводной связи, в том числе спутниковой и специальной. При этом базовым материалом для многих приборов являются гетероструктуры на основе квантовой ямы (КЯ) $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/Al_xGa_{1-x}As$. На сегодняшний день существует необходимость постоянной оптимизации электрофизических параметров гетероструктур для улучшения характеристик приборов, созданных на базе КЯ $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/Al_xGa_{1-x}As$, несмотря на то, что фундаментальные свойства данной КЯ достаточно подробно изучены. В первую очередь это задачи повышения частоты и получения достаточно высокой мощности полевых СВЧ транзисторов [1].

Исследование КЯ, близких к поверхности, в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/Al_xGa_{1-x}As$ является актуальной задачей для создания более совершенных транзисторных гетероструктур. С одной стороны, при приближении КЯ к поверхности гетероструктуры возрастает модуляция потенциала КЯ затворным напряжением, что приводит к увеличению частоты. С другой стороны, при уменьшении толщины барьерного слоя $Al_xGa_{1-x}As$ возрастает влияние поверхностного потенциала, что приводит к изменению зонного профиля в гетероструктуре. При этом увеличивается напряженность встроенного электрического поля в верхних слоях гетеро-

структуры, что отражается на электрофизических и оптических свойствах.

Для перехода в терагерцовый диапазон частот НЕМТ (high electron mobility transistor) транзисторов необходимо уменьшать длину ножки затвора L_G менее 100 нм. При этом накладывается ограничение на толщину подзатворного барьерного слоя L_b , который должен составлять $L_G/7$, т. е. L_b менее 15 нм. В данном случае КЯ оказывается очень близко от поверхности гетероструктуры, что влияет на встроенное электрическое поле гетероструктуры и положение уровней размерного квантования [2]. Таким образом, необходимо учитывать изменение зонного профиля гетероструктуры при уменьшении L_b для создания конструктивно продуманных материалов для приборов терагерцового диапазона частот.

Расчет зонного профиля в наногетероструктурах с тонким подзатворным барьерным слоем

Для расчета дна зоны проводимости и структуры двумерных подзон размерного квантования в наногетероструктурах с тонким подзатворным барьерным слоем используется численное решение самосогласованной системы уравнений Шредингера и Пуассона. Отличие такой системы уравнений от простого уравнения Шредингера состоит в том, что потенциал, в котором находится электрон, создается общим распределением зарядов в структуре. Другими словами, данный потенциал видоизменяется в зависимости от области локализации и вида огибающих волновых функций. В ходе теоретического анализа с помощью решения самосогласованной системы уравнений Шредингера и Пуассона были рассчитаны и проанализированы профили дна зоны проводимости и распределение электронной плотности в исследуемых гетероструктурах [3].

В ходе расчетов был проведен анализ влияния толщины барьерного слоя $Al_xGa_{1-x}As$, ограничивающего КЯ $In_yGa_{1-y}As$ со стороны поверхности, на энергетический спектр и концентрацию электронов в подзонах размерного квантования. Толщина барьерного слоя L_b варьировалась в пределах от 25 до 5 нм, что соответствует характерным значениям толщин барьерных слоев при изготовлении НЕМТ-транзисторов.

Увеличение толщины L_b барьерного слоя $Al_xGa_{1-x}As$ приводит к тому, что КЯ удаляется от поверхности структуры. Расчет показывает, что в данном диапазоне изменения толщины барьера квантово-размерные уровни смещаются, как показано на рис. 1 (см. третью сторону обложки). При этом, если уровень первой подзоны E_0 находится под уровнем Ферми, то уровень второй подзоны E_1 находится выше уровня Ферми и заполняется тепловым забросом электронов. На рис. 1 изображен случай четырех толщин барьера $L_b = 10$, 15, 20, 25 нм при одинаковой концентрации легирования $N_d = 1,3 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Из рисунка видно, что при увеличении толщины барьера квантово-размерные уровни смещаются в сторону меньших энергий, тем самым увеличивая раз-

ницу $E_F - E_i$. Учитывая тот факт, что суммарная концентрация $n_{sum} = D(E_F - E_i)$, где D — плотность состояний, приходим к выводу: увеличение толщины барьера, ограничивающего КЯ со стороны поверхности, приводит к увеличению концентрации электронов в подзонах КЯ. Расчетная суммарная концентрация n_{sum} в КЯ при изменении L_b от 10 до 25 нм находится в диапазоне от $1,1 \cdot 10^{12}$ см⁻² до $1,76 \cdot 10^{12}$ см⁻², т. е. увеличивается на 62,5 %.

В ходе расчетов также было установлено, что при уменьшении L_h происходит увеличение смещения уровней размерного квантования Е_i. На рис. 2 показана зависимость смещения уровня E_i первой и второй подзоны КЯ — ΔE_i от вариации толщины барьерного слоя $\Delta L_b = 25$ нм — L_b (20, 15, 10 нм), где $\Delta E_i = E_i (L_b = 20, 15, 10$ нм) — E_i $(L_b = 25 \text{ нм})$. Из рис. 2 видно, что при значениях ΔL_h в диапазоне от 5 до 10 нм положение уровней Е, первой и второй подзон размерного квантования изменяется на небольшую величину. Однако при приближении КЯ к поверхности гетероструктуры, т. е. при уменьшении L_b до значений 10 нм, наблюдается значительное смещение Е_i на величины порядка 10 мэВ. Это связано с увеличением влияния поверхностного потенциала при приближении КЯ к поверхности гетероструктуры. Расчет зонной структуры показывает, что при увеличении толщины барьера L_b основные изменения происходят в слоях, которые находятся ближе к поверхности гетероструктуры. Особо важным изменением является увеличение глубины V-образной потенциальной ямы, образованной δ-слоем кремния.

Отметим, что при приближении КЯ к поверхности (уменьшении толщины барьерного слоя L_b) встроенное эклектическое поле в верхних слоях гетероструктуры возрастает. Однако, как было показано выше, при уменьшении L_b происходит обеднение КЯ электронами, что связано с увеличением влияния поверхностного потенциала. Для того чтобы концентрация электронов в КЯ оставалось постоянной, необходимо применять дополнительное компенсированное легирование, т. е. при уменьшении L_b увеличивать степень легирования для получе-



Рис. 2. Зависимость смещения уровней ΔE_i от увеличения ΔL_b

ния постоянной концентрации в КЯ для всего исследуемого диапазона L_b. Таким образом, были определены условия сохранения электронной концентрации в КЯ при совместной вариации концентрации легирования N_d и толщины барьерного слоя L_b при уменьшений L_b. Рассчитанная зависимость концентрации компенсированного легирования для сохранения постоянной концентрации *n*_c электронов в КЯ при вариации толщины барьерного слоя L_b определялась согласно выражению

$$N_d = 3,49n_s + (129,73 + 46,50n_s)/L_b.$$
 (1)

Из формулы (1) видно, что рассчитанная зависимость является семейством гиперболических функций с параметром *n*_s. Совпадение результатов, рассчитанных по формуле (1), и расчетов, проведенных для диапазона L_b от 10 до 25 нм, подтверждает правильность предложенной модели.

Таким образом, при различных толщинах барьерного слоя L_b можно обеспечить достаточную проводимость в КЯ одновременно с получением требуемого значения крутизны. Полученная зависимость (1) позволяет при изготовлении образцов оценить количество вводимой примеси кремния для получения заданной концентрации электронов в КЯ.

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) представлены кривые, отвечающие семи фиксированным значениям концентрации электронов в КЯ, рассчитанные по формуле (1). На рис. 3 кривые соответствуют экспериментальным образцам с разной толщиной барьерного слоя и заданной концентрацией 1,6 · 10¹² см⁻². Изолинии соответствуют концентрациям (1,9; 1,8; 1,7; 1,6; 1,5; 1,4; 1,3) · 10¹² см⁻². Изолиния с постоянной концентрацией в КЯ $n_s = 1,6 \cdot 10^{12}$ см⁻² выбрана для роста экспериментальных образцов.

Экспериментальные исследования наногетероструктур с различной толщиной барьерного слоя

Наногетероструктуры были выращены в ИСВЧПЭ РАН на установке молекулярно-лучевой эпитаксии ЦНА-24. Структура исследуемых образцов схематически представлена на рис. 4. Толщина КЯ In_vGa_{1-v}As во всех образцах составляла 11 нм. Толщина барьерного слоя L_b составляла 23, 18, 15, 13, 11, 9, 7 и 5 нм для образцов № 711, 718, 719, 721, 724, 725, 731 и 738 соответственно. В данной серии образцов ожидаемая концентрация электронов в КЯ $n_s = 1,6 \cdot 10^{12}$ см⁻². Сверхрешетка AlGaAs/GaAs введена в целях подавления возможной сегрегации случайных примесей с подложки в буферный слой GaAs, а также для уменьшения дефектов кристаллической структуры растущего слоя. Температура роста слоев $Al_xGa_{1-x}As$ была 600 °С, слоев GaAs — 590 °С, а слоев $\ln_y Ga_{1-y}^{\prime}As - 500$ °C, а мольные доли компонентов в тройных соединениях $Al_x Ga_{1-x}As$ и $In_{\nu}Ga_{1-\nu}As$ равнялись x = 0,23 и y = 0,20 для

i-GaAs	4 нм
<i>i</i> -Al _{0,23} Ga _{0,77} As барьерный слой	L_b
$\delta - Si$	N _d
<i>i</i> -Al _{0,23} Ga _{0,77} As спейсер	5,5 нм
КЯ In _{0,20} Ga _{0,80} As	11,5 нм
i-GaAs буфер 2	0,35 мкм
AlGaAs/GaAs сверхрешетка	26 нм
i-GaAs буфер 1	41 нм
GaAs подложка (100)	

Рис. 4. Структура исследуемых образцов с КЯ $Al_{0,23}Ga_{0,77}As/In_{0,2}Ga_{0,8}As/GaAs$

всех выращенных образцов. Образцы имели одностороннее дельта-легирование кремнием.

Концентрации электронов в КЯ, измеренная с помощью эффекта Холла, для всей серии образцов представлены на рис. 5 (см. третью сторону обложки). Из рис. 5 видно, что при уменьшении L_b с 23 нм до 11 нм холловская концентрация электронов $n_H =$ = (1,58...1,69) · 10¹² см⁻² остается близкой к заданной. Уменьшение n_H при L_b менее 11 нм связано с амфотерным поведением донорной примеси — атомов кремния при увеличении концентрации легирования.

Зависимость холловской подвижности электронов μ_e от толщины барьерного слоя L_b является немонотонной с максимальным значением $\mu_e = 7700 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ (при T = 300 K) при $L_b = 11 \text{ нм.}$ Причина немонотонной зависимости μ_e от L_b подробно обсуждается в работе [4]. Отметим, что все образцы имеют $\mu_e > 5800 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$.

Изготовление транзисторов с тонким подзатворным барьерным слоем

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) транзисторов исследовались на характериографе Tektronix 370А непосредственно на пластине. ВАХ транзистора с толщиной барьера 25 нм и длиной затвора 150 и 50 нм приведен на рис. 6. Поперечное сечение затвора транзистора, сделанное с помощью растрового электронного микроскопа, приведено на рис. 7.

Анализ ВАХ показал, что возможно добиться начального тока ~600 мА/мм при напряжении стока до 1,6 В и крутизне 467 мСм/мм. Частота усиления по току f_t составила 100 ГГц.

Выводы

В работе теоретически и экспериментально изучены зонная структура и электрофизические свойства гетероструктур Al_xGa_{1 - x}As/In_yGa_{1 - y}As/Al_xGa_{1 - x}As. Проведен анализ влияния толщины барьерного слоя



Рис. 6. ВАХ транзистора с барьерным слоем толщиной 25 нм: $I_{\rm c}$ — ток стока; $U_{\rm иc}$ — напряжение исток—сток. Напряжение на затворе изменялось от 0 В до -2 В с шагом 0,2 В



Рис. 7. Поперечное сечение затвора транзистора с $L_G = 150$ нм

 $Al_xGa_{1-x}As L_b$, ограничивающего КЯ $In_yGa_{1-y}As$ со стороны поверхности, на энергетический спектр и концентрацию электронов в подзонах размерного квантования. Было показано, что при уменьшении L_b происходит обеднение КЯ электронами, что связано с увеличением влияния поверхностного потенциала. Разработан полевой транзистор на основе наногетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As$, в котором достигнута $f_t = 100$ ГГц при крутизне 467 мСм/мм и начальном токе 600 мА/мм.

Работа выполнена по контракту № 16.426.11.0051 от 28 апреля 2012 г. по заказу Минобрнауки.

Список литературы

1. Gaquiere C., Grünenütt J., Jambon P., Delos E., Ducatteau P., Werquin M., Treron P., Fellon P. A high-power W-band pseudomorphie InGaAs channel PHEMT. // IEEE Trans. Electr. Pev. 2005. V. 26. P. 533.

2. Huang Z., Yu R., Jiang C, Lin T., Zhang Z., Chu J. Influence of δ doping position on subband properties in $In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs$ heterostructures // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 205312.

3. Lee P. Y., Leem J. Y., Kang S. K., Kim J. S., Son J. S., Bae I. H. Anneling effect on the optical properties in Si delta-doped Al_{0.24}Ga_{0.76}As/In_{0.15}Ga_{0.85}As/GaAs pseudomorphic high electron mobility transistor structures // Phys. E. 2003. V. 19. P. 349.

4. Хабибуллин Р. А., Васильевский И. С., Галиев Г. Б., Климов Е. А., Пономарев Д. С., Гладков В. П., Кульбачинский В. А., Клочков А. Н., Юзеева Н. А. Влияние встроенного электрического поля на оптические и электрофизические свойства Р-НЕМТ наногетероструктур AlGaAs/InGaAs/GaAs // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 666.

Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 621.382:681.785:004.93'1:004.89:004.3:004.4

В. М. Колешко¹, д-р. тех. наук, проф., зав. каф., e-mail: isknms@mail.ru,

Е. А. Воробей¹, магистр тех. наук, аспирант, e-mail: isvms@mail.ru,

Е. Л. Прудникова², канд. тех. наук, ст. науч. сотр., e-mail: ispnms@mail.ru

¹ Белорусский национальный технический университет, г. Минск

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА РАСПОЗНАВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ОБРАЗОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Поступила в редакцию 21.05.2012

Представлены результаты исследования информационных образов наноматериалов с использованием разработанного оптического "электронного глаза" (е-глаз) ИСЭГ-5 и интеллектуальной самообучающейся системы ИСРОН в целях быстрого неинвазивного распознавания их структуры, свойств, для контроля в реальном времени и управляемого техпроцесса производства микрои наносенсорных устройств.

Ключевые слова: наноматериалы, углеродные нанотрубки, электронный глаз (е-глаз), информационные образы, интеллектуальная система

Введение

В настоящее время интенсивно развивается производство сенсорных микро- и наносистем на кристалле "электронный нос" (е-нос), "электронный язык" (е-язык) и "электронный глаз" (е-глаз). Для исследования и контроля их функциональных свойств широко используют просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), растровую электронную микроскопию (РЭМ) или сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ). Однако ПЭМ, РЭМ и СЗМ не портативны, трудоемки, очень дороги и требуют привлечения специально обученного высококвалифицированного персонала, а разрабатываемое для них программное обеспечение не способно самообучаться для оперативного принятия решений. Интеллектуальные системы находят в связи с этим все более широкое применение как для анализа данных измерений,

сенсорного контроля, так и для обобщения результатов научных исследований и создания новых аппаратно-программных систем с разумом [1].

Методика измерений

Разработанная нами аппаратно-программная интеллектуальная сенсорная система ИСЭГ-5 представляет собой микролабораторию на кристалле "электронный глаз" (е-глаз) для анализа информационных образов наноматериалов посредством LED-технологии регистрации. Рис. 1 иллюстрирует общие принципы функционирования разработанного е-глаза и возможные варианты его технического исполнения, например, в форме флэшки, часов или мобильных устройств [1]. Микросветодиоды испускают заданные электромагнитные волны в широкополосном диапазоне частот (10¹¹...10¹⁵ Гц), а микрофотодиоды регистрируют количественное изменение отраженного излучения, например, от углеродных нанотрубок (УНТ) в течение 1 с.

Нами были проведены исследования по распознаванию оптических информационных образов трех типов многостенных вертикально ориентированных плотно упакованных массивов УНТ, полученных высокотемпературным пиролизом *p*-кси-



Рис. 1. Интеллектуальная LED-технология анализа информационных образов УНТ:

a — схема регистрации е-глазом информационных образов УНТ; δ — лаборатория-флэшка с е-глазом; аппаратно-программная среда ИСЭГ-5 в умных часах (*в*) и смартфоне (*г*)



Рис. 2. РЭМ УНТ трех типов:

a — диаметр УНТ d = 5...10 нм при увеличении в 1500 раз (тип 1); $\delta - d = 20...50$ нм при увеличении в 500 раз (тип 2); e - d = 50...100 нм при увеличении в 300 раз (тип 3)



Рис. 3. ПЭМ УНТ в массивах на Si-SiO₂ подложке: *a* - тип 1; *б* - тип 2; *в* - тип 3

лола (C_8H_{10}) в смеси с летучим источником катализатора роста ферроценом Fe(C_5H_5)₂ и с концентрацией его в реакционной смеси 1; 5 и 10 % для каждого из типов УНТ соответственно. В качестве подложек были использованы пластины кремния с термическим оксидом SiO₂ (0,6 мкм). Температура синтеза УНТ составляла 870 °С, время синтеза — 4 мин, а низкая скорость охлаждения определялась процессом естественного остывания. УНТ типов 1, 2 и 3, полученные с помощью РЭМ Hitachi S-4800 (рис. 2) и ПЭМ ЈЕМ 100-СХ ЈЕОL (рис. 3), позволяют оценить размерные и структурные характеристики УНТ, выявить в них магнитные наночастицы железосодержащих фаз.

Экспериментальные результаты

При исследовании е-глазом массивов УНТ трех типов было установлено существенное увеличение коэффициентов отражения (табл. 1). Это может быть обусловлено малым диаметром УНТ, их высокой плотностью размещения, повышенным процентным содержанием ферроцена или наличием кластеризованных сфероподобных углеродных нанообразований, возникающих при резких изменениях условий синтеза. Из результатов кластерного анализа (рис. 4) следует корреляционная взаимосвязь между УНТ всех трех типов.

Невысокая дисперсия расстояний между кластерами является, например, результатом размещения УНТ на Si-SiO₂. Сильная разнесенность кластеров может быть обусловлена повреждениями наноструктур или ошибками измерений. Кластер А, к которому относятся УНТ типа 2, отличается высокой упорядоченностью информационных образов и более прочной их взаимосвязью с типом 3. Наноструктура типа 2 является более чувствительной и имеет высокий предел обнаружения молекул исследуемых веществ, если ее использовать в качестве сенсоров или эмиссионных устройств. Кластер Б отличается низкой дисперсией расстояний между информационными образами из-за сильного отражения излучения, высокой концентрации магнитных наночастиц железосодержащих фаз в УНТ или преобладания наночастиц больших размеров и цилиндрической формы. Малый размер элементов наноструктуры типа 1 и сильная изменчивость их по диаметру приводит к значительному рассеиванию оптического излуче-



Таблица 1

МГИНС для обучения на 450 информационных образах УНТ с двуядерным параллельным вычислением

УНТ для	Точность	Время
сравнения	обучения, %	обучения, с
Тип 1/тип 2	100	1,5413
Тип 1/тип 3	100	0,8628
Тип 2/тип 3	100	0,8687



Рис. 5. Интеллект-карта информационных образов УНТ

ния и информационных образов для кластера В. Поэтому УНТ типа 1 представляют собой менее чувствительную наноструктуру.

Для распознавания УНТ нами были построены интеллект-карты в пространстве главных компонент их информационных образов (рис. 5).

Новая система координат $\{\Gamma K_v\}$ формируется ортонормированными линейными комбинациями исходного пространства $\{x_v\}$ сенсорных признаков v (v > 1):

$$\Gamma K_{s} = \frac{1}{1, v} = \sum_{i=1}^{v} w_{is} \frac{(x_i - m_i)}{\sigma_i}, \qquad (1)$$

где $\sum_{i=1}^{v} w_{is}^2 = 1$, $\sum_{i=1}^{v} w_{i, s} = \overline{1, v} w_{i, f} = \overline{1, v} = 0$, $s \neq f$; m_i , σ_i — математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение данных признака x_i ; $w_i = \overline{1, v}$ — собственные векторы ковариационной матрицы K = X'X с входными нормированными сенсорными данными X, где X' представляет собой матрицу, которая является результатом транспонирования матрицы X. Расчет собственных векторов и собственных значений матрицы K осуществляется путем сингулярного разложения ее на произведение в виде:

$$K = N \cdot D \cdot N', \tag{2}$$

$$Y = X \cdot N, \tag{3}$$

где D — диагональная матрица с упорядоченными по диагонали по убыванию собственными числами, которые соответствуют значениям дисперсий главных компонент; N — ортогональная матрица собственных векторов матрицы K, которая позволяет перейти к главным компонентам; Y — образы исходных сенсорных данных в пространстве новых компонент { ΓK_v }.

На рис. 5 показаны не группированные информационные образы для наноструктуры типа 2. Это связано с менее плотным расположением УНТ, преобладанием магнитных наночастиц наполнителя с малыми размерами и формой, близкой к эллипсоидальной, невысокой воспроизводимостью параметров микро- и наносенсорных устройств. Вполне вероятно предположить о наличии УНТ с толстыми стенками и наиболее чувствительной наноструктуры типа 2. Наиболее селективной к молекулам веществ является наноструктура типа 3, содержащая наночастицы больших размеров и цилиндрической формы. Техпроцесс ее производства можно лучше контролировать, а микро- и наносенсорные устройства отличаются более высокой воспроизводимостью параметров измерений. Наноструктура типа 1 содержит УНТ с малыми

размерами по диаметру, отличается меньшей электропроводностью вследствие повышенной дефектности поверхности малого диаметра, которая увеличивает электронное взаимодействие и ухудшает проводящие сенсорные свойства наноматериала.

Для построения интеллектуальной системы ИСРОН была разработана многокомпонентная гиперсферная интеллектуальная нейронная сеть (МГИНС), которая осуществляет поиск глобального максимума точности распознавания информационных образов УНТ в многомерном пространстве посредством разделяющих гиперсфер с многокомпонентными весовыми коэффициентами с расчетом уравнений гиперплоскостей:

$$w_0 + w_1 x_1 + w_2 x_2 + w_3 x_3 + \dots + w_m x_m, \qquad (4)$$

где $w_0, w_1, ..., w_m$ — весовые коэффициенты для обучения нейронной сети; $x_1, x_2, ..., x_m$ — признаки сенсорных данных. Расчет весовой матрицы происходит посредством псевдообращения:

$$W = X^n \cdot Y,\tag{5}$$

где Y — вектор решений целевой функции (-1, +1); $W = [w_0; w_1; w_2]$ — весовые коэффициенты для расчета, причем для вычисления w_0 необходимо, чтобы первый столбец матрицы X состоял из единиц; X^n — псевдообратная матрица сенсорных данных для двух признаков.

Например, в пространстве первых двух главных компонент были построены три разделяющие гиперплоскости для УНТ всех трех типов (рис. 5). Уравнение гиперплоскости $\Gamma \Pi_{\rm YHT}^{1,2}$: 0,59295 + $\Gamma K1 \cdot 1,1033$ + + $\Gamma K2(-0,31637) = 0$ описывает разделяющую прямую между множеством информационных образов УНТ типов 1 и 2, уравнение $\Gamma \Pi_{\rm YHT}^{1,3}$: 0,053251 + $\Gamma K1 \cdot 0,81818$ + + $\Gamma K2(-0,051247) = 0$ задает гиперплоскость между типами 1 и 3, а уравнение вида $\Gamma \Pi_{\rm YHT}^{1,3}$: (-1,1972) + + $\Gamma K1 \cdot 1,9212$ + $\Gamma K2(-0,24455) = 0$ — для УНТ ти-



Рис. 6. Нейронная сеть для прогнозирования УНТ типа 2

пов 2 и 3 соответственно. Для следующих нейронных слоев проводятся аналогичные вычислительные расчеты с предварительной трансформацией входных данных путем минимизации суммарного квадратичного отклонения информационных образов УНТ от центров их кластеров. В табл. 1 представлены результаты обучения интеллектуальной системы МГИНС.

В табл. 2 приведены результаты классификации новых информационных образов. Время обучения занимает 1,5413 + 0,8628 + 0,8687 = 3,3028 с, а время распознавания 150 образов с точностью 95,44 % 0,362 + 0,378 + 0,345 = 1,085 с, т. е. 1,085/150 = 0,0072 с на образ.

Интеллектуальная система ИСРОН способна осуществлять прогнозирование свойств неизвестных типов УНТ после самообучения в виде:

$$F_2 = (P_{21}F_1 + P_{23}F_3)/2, (6)$$

где F_1 , F_2 , F_3 — количественные величины свойства УНТ типов 1, 2, 3; P_{21} и P_{23} — точность правильной классификации образов УНТ при отнесении к известным типам 1 и 3. Проведено двуядерное обучение с помощью МГИНС (рис. 6) на данных УНТ типов 1 и 3 для прогнозирования количественных величин свойств УНТ типа 2.

Установлено, что время обучения МГИНС при правильном прогнозировании 300 информационных образов УНТ типов 1 и 3 с применением двуядерных технологий параллельных вычислений составило

Таблица 2

МГИНС при классификации информационных образов УНТ с двуядерным параллельным вычислением

Образ	Точность прогнозирования, %	Время распознавания, с
Тип 1	95,67	0,362
Тип 2	91,89	0,378
Тип 3	98,78	0,345



метров в образцах

2,54 с. Точность обучения МГИНС на информационных образах УНТ типов 1 и 3 равна 100 %. При распознавании МГИНС информационного образа УНТ типа 2 точность его отнесения к УНТ типа 1 (P_{21}) и УНТ типа 3 (P_{23}) достигает 81,623 и 91,812 % соответственно, а время распознавания составляет 0,007 с.

Уравнение прогноза свойства F_2 для УНТ типа 2 в соответствии с формулой (6) может быть записано в следующем виде:

$$F_2 = (0.81623F_1 + 0.91812F_3)/2.$$
(7)

В табл. 3 представлены результаты прогнозирования свойств УНТ типа 2.

Проведя аналогичные расчеты для диапазонов изменения диаметров УНТ типов 1 и 3 в диапазоне 0...0,08 мкм с шагом 0,01 мкм, по формуле (7) получим прогнозируемые количественные значения свойств УНТ типа 2 по их числу N, по диаметрам d и доле по массе (рис. 7, 8).

Уравнения аппроксимации для УНТ типа 2 имеют следующий вид:

$$+ 158,98d^3 - 449,94d^2 + 629,29d - 310,01.$$
(9)

В табл. 4 приведены ошибки прогнозирования числа УНТ и их доли по массе. Возможно прогнозировать число УНТ диаметром 0,02...0,03 мкм с минимальной ошибкой 11,6398 %, а ошибка прогнозирования доли по массе УНТ диаметром 0,01...0,02 мкм составляет 4,7893 %.

Таблица 3

Прогнозирование количественных значений свойств УНТ типа 2

Экспериментальные значения Прогнозиру-Ошибка прогноза, % по результатам ПЭМ и РЭМ емые значения Свойства УНТ УНТ типа 1 УНТ типа 2 УНТ типа 3 УНТ типа 2 Концентрация ферроцена, % 1 5 10 4,9987 0.026 0.0418 0.0516 0.0754 0.0516 0.14 Максимальное значение диаметра УНТ, мкм 2,698 2,988 3,996 2,935 1,76 Сумма всех значений диаметров УНТ, мкм Средний диаметр УНТ, мкм 0,018 0,0231 0,0344 0,0231 16,27 Число УНТ в образце, шт. 150 126 15,5 150 116



Рис. 8. Экспериментальные зависимости доли по массе УНТ от их диаметров в образцах (обозначения — как на рис. 7)

Таблица 4

Прогнозируемое число УНТ и их доли по массе от диаметра

Пианазон размеров	Прогнозируемые результаты для УНТ типа 2		
УНТ, мкм	Ошибка прогнозирования числа УНТ	Ошибка прогнозирования доли по массе УНТ	
$\begin{array}{c} 0,01-0,02\\ 0,02-0,03\\ 0,03-0,04\\ < 0,01,\\ 0,04-0,08 \end{array}$	42,1208 11,6398 31,8508 45,905	4,7893 12,9343 25,7539 —	

Распределение числа УНТ и их доли по массе в зависимости от диапазонов изменения их диаметров показаны на рис. 9 и рис. 10. Уравнения аппроксимации представлены в виде

$$N_1 = 0.57821n^5 - 14.2748n^4 + 132.4417n^3 - 564.0784n^2 + 1051.4603n - 597;$$
(10)

$$N_3 = -0,29038n^5 + 6,9863n^4 - 61,5044n^3 + + 237,5603n^2 - 375,8253n + 193,5,$$
(11)

а доли УНТ типа 2 по массе

$$G_1 = -0,085535n^6 + 2,6022n^5 - 31,7337n^4 + + 196,7206n^3 - 642,8054n^2 + 1010,8026n - - 532,4987; (12)$$

$$G_3 = 0,054964n^7 - 1,8441n^6 + 25,1305n^5 - - 178,0488n^4 + 697,1435n^3 - - 1483,2921n^2 + 1572,9361n - 632,08.$$
(13)

Распределение для УНТ типа 2 может быть представлено в виде (рис. 11):

$$\begin{split} N_2 &= (0,81623N_1 + 0,91812N_3)/2 = \\ &= (0,81623(0,57821n^5 - 14,2748n^4 + 132,4417n^3 - \\ &- 564,0784n^2 + 1051,4603n - 597) + \\ &+ 0,91812(-0,29038n^5 + 6,9863n^4 - 61,5044n^3 + \\ &+ 237,5603n^2 - 375,8253n + 193,5))/2 = \\ &= 0,10267n^5 - 2,6186n^4 + 25,8173n^3 - \\ &- 121,1544n^2 + 256,5903n - 154,8165; \end{split}$$

$$\begin{split} G_2 &= (0,81623\,G_1 + 0,91812\,G_3)/2 = \\ &= (0,81623(-0,085535n^6 + 2,6022n^5 - 31,7337n^4 + \\ &+ 196,7206n^3 - 642,8054n^2 + 1010,8026n - \\ &- 532,4987) + 0,91812(0,054964n^7 - 1,8441n^6 + \\ &+ 25,1305n^5 - 178,0488n^4 + 697,1435n^3 - \\ &- 1483,2921n^2 + 1572,9361n - 632,08))/2 = \\ &= 0,025232n^7 - 0,88145n^6 + 12,5984n^5 - \\ &- 94,6861n^4 + 400,3153n^3 - \\ &- 943,2586n^2 + 1134,5958n - 507,4834. \end{split}$$

Ошибки прогнозирования информационных образов УНТ представлены в табл. 5. Число УНТ и их доля по массе могут быть особенно точно распознаны, если диаметры равны 0,01...0,02; 0,02...0,04; 0,05...0,08 мкм. Поскольку диаметр

Таблица 5

Ошибки прогнозирования количества УНТ и доли их по массе

	УНТ типа 2		
Диаметр УНТ, мкм	Ошибка прогнозирования числа УНТ, %	Ошибка прогнозирования доли по массе УНТ, %	
0 0 01	_	_	
0,010,02	46,5740	17,4530	
0,020,03	11,1998	24,4801	
0,030,04	0,7406	8,9148	
0,040,05	—	—	
0,050,06	13,2890	—	
0,060,07	0	5,6966	
0,070,08	8,1401	18,369	





НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2013 -



Рис. 10. Регрессии распределения доли по массе УНТ от их диаметров (обозначения — как на рис. 9): a -УНТ типа 1; $\delta -$ УНТ типа 3

УНТ увеличивается с ростом концентрации ферроцена, то разработанная нами интеллектуальная система ИСРОН способна контролировать его концентрацию, а следовательно, высоту, диаметр и число УНТ в процессе их синтеза.

Электронный глаз ИСЭГ-5 может быть использован для управления любыми процессами производства наноматериалов, высокочувствительных сенсорных устройств для достижения необходимых физических и магнитно-функциональных свойств.

Заключение

Проведенные исследования показали низкие ошибки прогнозирования концентрации ферроцена (0,026 %), максимального значения диаметров УНТ (0,14 %), суммы всех значений диаметров УНТ (1,76 %). Средний диаметр и число УНТ в образце могут быть распознаны с ошибками 16,27 и 15,5 %. Число УНТ (11,6398 %) и доли их по массе (12,9343 %) наиболее точно прогнозируются для УНТ лиаметрами 0.02...0.03 мкм. С применением функций регрессии возможно распознать с низкой ошибкой число УНТ диаметром 0,03...0,04 мкм (0,74 %), 0,06...0,07 мкм (0 %), 0,07...0,08 мкм (8,1401 %) и их долю по массе 0,03...0,04 мкм (8,9148 %), 0,06...0,07 мкм (5,6966 %). Время классификации информационного образа УНТ к одному из трех/двух известных классов включает продолжительность обучения (3,3028 с на 450 образах/2,54 с на 300 образах) и распознавания (0,0072/0,007 с).



Рис. 11. Функции прогнозирования для УНТ типа 2 (обозначения — как на рис. 9):

a — числа УНТ от их диаметров; δ — распределения доли по массе УНТ от их диаметров

Таким образом, с применением е-глаза становится возможным недорогой, быстрый анализ топологии наноструктуры, контроль в реальном времени синтеза и производства наноматериалов и микро- и наносенсорных устройств, обладающих требуемыми физическими свойствами и устойчивых к различным внешним воздействиям. Интеллектуальное управление временем синтеза позволяет получить прочные наноструктуры и УНТ с сильными магнитными свойствами за счет прогнозирования диаметров УНТ и расстояний между ними.

Список литературы

1. Колешко В. М. Мобильные телефоны, смартфоны и старение организма / В. М. Колешко, Е. А. Воробей, Н. А. Хмурович. Минск: Техническая литература, БИТУ, 2011. 326 с. URL: http://narod.ru/disk/60891222001.1 ai 94c215d368816ac 3278233cf250d9/monograph.pdf.html

2. Басаев А. С. Синтез и свойства магнитно-функционализированных углеродных нанотрубок / А. С. Басаев, Б. Б. Бохонов, О. Ф. Демиденко // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 3-4. С. 115-121.

3. **Koleshko V. M.** Intelligent Sensory Micro-Nanosystems and Networks / V. M. Koleshko, Y. A. Varabei, N. A. Khmurovich // New Perspectives in Biosensors Technology and Applications edited by Pier Andrea Serra. InTech, July, 2011. P. 33–62. URL: http://www.intechopen.com/books/newperspectives-in-biosensors-technology-and-applications

4. **Koleshko V. M.** Intelligent Systems in Technology of Precision Agriculture and Biosafety / V. M. Koleshko, A. V. Gulay, E. V. Polynkova, V. A. Gulay, Y. A. Varabei // Intelligent Systems edited by Vladimir M. Koleshko. InTech, March, 2012. P. 1–36. URL: http://www.intechopen.com/ books/intelligentsystems/

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2013 -

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 621.38.049.77:627.793.3

А. С. Вишневский¹, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: vishnevskiy@mirea.ru,
К. А. Воротилов¹, д-р техн. наук, проф., e-mail: vorotilov@mirea.ru,
О. М. Жигалина², д-р физ.-мат. наук, доц.,
А. Н. Ланцев¹, ст. науч. сотр.,
Ю. В. Подгорный¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: podgorny@mirea.ru,
Д. С. Серегин¹, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
¹ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, г. Москва
² Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, г. Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НИЖНЕГО ЭЛЕКТРОДА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЦТС, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Поступила в редакцию 27.06.2012

Проведены исследования тонких золь-гель-пленок цирконата-титаната свинца $PbZr_{0,48}Ti_{0,52}O_3$ (ЦТС), сформированных на кремниевых подложках с различными вариантами многослойной структуры $Pt/Ti(TiO_2)/SiO_2(\Phi CC)/Si$, формирующей нижний электрод сегнетоэлектрического конденсатора.

Изучены диффузионные процессы, протекающие в данных гетероструктурах в процессе термообработки, а также роль толщины платины и вспомогательных слоев в формировании кристаллической структуры ЦТС. Установлено, что при кристаллизации ЦТС происходит взаимная диффузия слоев нижнего электрода: нижняя граница Pt размывается, слой Ti (TiO₂) становится толще, Ti диффундирует в Pt и в SiO₂ (ФСС). Использование слоя фосфоросиликатного стекла (ФСС) способствует формированию в пленках ЦТС преимущественной ориентации (100), что ухудшает их поляризационные свойства и ведет к снижению остаточной поляризации до ~10 мкКл/см². Нанесение слоя плазмохимического SiO₂ на слой ФСС позволяет стабилизировать границу раздела и улучшить электрические характеристики гетероструктур.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, ЦТС, золь-гель метод, поляризация, кристаллическая структура, подложка

Введение

Интеграция активных диэлектрических материалов с технологиями микроэлектронного производства открывает возможность создания нового поколения элементной базы современной электроники, основанной на нелинейных физических эффектах в таких соединениях [1].

Одним из важнейших направлений применения таких материалов являются энергонезависимые перепрограммируемые сегнетоэлектрические запоминающие устройства (FRAM или C3У), имеющие высокую скорость чтения/записи, низкое энергопотребление, практически неограниченное число циклов перезаписи, стойкость к воздействию спецфакторов.

Одним из наиболее важных и перспективных материалов для применения в СЗУ являются тонкие пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС), осаждаемые золь-гель методом, кристаллизация (формирование перовскитной фазы) таких пленок проводится при относительно низкой температуре 550...700 °C. Использование золь-гель метода обеспечивает точный контроль стехиометрии многокомпонентных соединений.

Свойства пленок ЦТС зависят от ряда факторов, таких как исходные препараты [2], метод формирования [3—5], температура кристаллизации [5, 6] и пр.

При формировании пленок ЦТС в кремниевой технологии используют многослойную гетероструктуру, которая обычно состоит из изолирующего слоя (слой оксида или силикатное стекло), адгезионных и барьерных слоев и слоя платины, который служит нижним электродом в конденсаторной структуре. Структура и ориентация слоя платины оказывает определяющее влияние на процесс формирования кристаллической структуры пленок ЦТС [7—9]. Процесс кристаллизации обычно предполагает гетерогенный рост зерен перовскита на поверхности платины, при этом зеренная структура ЦТС наследует ее ориентацию [6].

В данной работе исследовано влияние структуры нижнего платинового электрода на микроструктуру и электрофизические характеристики (ЭФХ) пленок ЦТС, в частности, исследованы образцы с различными типами изолирующих (термический оксид, фосфоросиликатное стекло, плазмохимический оксид) и адгезионных слоев (Ті и ТіО₂) различной толщины.

1. Образцы и методика эксперимента

Синтез пленкообразующих растворов. Приготовление пленкообразующих растворов состава $Pb_{(1 + x)}Zr_yTi_{(1 - y)}$ осуществляли растворением в 2-метоксиэтаноле расчетных количеств компонентов при x = 0,15 и y = 0,48.

В качестве свинецсодержащего компонента использован ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, приготовленный оригинальным методом твердофазного синтеза [2]. Цирконий Zr вводили в виде раствора кристаллического моносольвата изопропилата циркония $Zr(O^iPr)_4 \cdot HO^iPr$ в 2-метоксиэтаноле, титан Ti в виде изопропилата титана $Ti(O^iPr)_4$.

Формирование пленок ЦТС. Для формирования пленок ЦТС использовали кремниевые подложки *p*-типа проводимости с ориентацией (100). Подложки подвергали термическому окислению для формирования изолирующего слоя SiO₂, затем методом магнетронного распыления наносили слои Ті или TiO₂ и слой Pt. На ряде подложек поверх термического оксида наносили слой фосфоросиликатного стекла (ФСС). В табл. 1 представлены характеристики слоев используемых гетероструктур и на рис. 1 их структурные схемы.

Формирование сегнетоэлектрического слоя на подложках проводили послойным нанесением пленкообразующего раствора методом центрифугирования с частотой вращения ~2500 об/мин. Сушку полученных пленок осуществляли в две стадии. В начале пленки подвергали сушке в ИК печи при температуре около 130 °C, затем проводили изотермическую сушку (пиролиз) при температуре 400 °C 10 мин. После сушки на структуры наносили следующий слой, и этот цикл операций нанесения и сушки выполняли до получения толщины пленок примерно 150 нм, после чего проводили кристаллизацию ЦТС при температуре 600 °C 15 мин.

Номер	Толщина слоев структуры нижнего электрода, нм					
образца	SiO ₂	ΦCC	SiO ₂	Ti	TiO ₂	Pt
1				l	15	100
2	500			200		50
3				20	_	250
4		_	_		15	
5					50	
6	300			—	80	300
7		600	200		110	
8		1200			110	

Номера образцов и структура подложек

Таблица 1



a — образцы № 1, 4—6; δ — образцы № 2, 3; *в* — образец № 7; *г* — образец № 8

Методы экспериментальных исследований. Изучение структуры, фазового и элементного состава образцов проводили методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре Rigaku (на монохроматизированном излучении CoK_{α}, симметрично, на отражение) и методом просвечивающей электронной микроскопа TecnaiG² 30STWIN (с ускоряющим напряжением 300 кВ с использованием просвечивающего растрового режима и энергодисперсионного (ЭД) анализа).

Толщину пленок измеряли методом спектральной эллипсометрии на эллипсометре Sentech SE-850 в диапазоне длин волн источника 500...2000 нм при угле падения луча 70°.

Исследования характеристик петель сегнетоэлектрического гистерезиса пленок ЦТС выполнены на специально разработанной установке с использованием устройства сбора данных USB-6009, реализующей метод Сойера—Тауэра [10].

2. Результаты исследований и обсуждение

Микроструктура композиций на основе пленок ЦТС. По результатам РСА установлено, что после кристаллизации в пленках ЦТС формируется преимущественно фаза перовскита, исключением является образец № 3 (Ті — 20 нм/Рt — 250 нм), в котором присутствует только несегнетоэлектрическая фаза пирохлора. Согласно результатам ПЭМ это связано с особенностью зеренной структуры платины. Малый размер поперечного сечения зерен Рt (ширина 30...80 нм при высоте 250 нм) и образующиеся при кристаллизации ЦТС поры по границам Рt не обеспечивают гетерогенного зарождения перовскитной фазы.

В пленках ЦТС наблюдается разориентация зерен перовскита, во всех образцах присутствует текстура (100), (111), (200), а для образца № 2 (Ті — 200 нм/Pt — 50 нм) еще и (110). В основном в образцах преобладает текстура (100), исключением является образец № 1 (ТіО₂ – 15 нм/Рt – 100 нм), для которого характерно преобладание текстуры перовскита (111). В пленке, сформированной на подложке с адгезионным слоем непосредственно на слое ФСС, компонент (111) отсутствует. В образце № 2 с наиболее толстым слоем Ті наблюдается сильная разориентация зерен перовскита (присутствуют все четыре компонента). Также на всех рентгенограммах наблюдается пик с межплоскостным расстоянием 0,135 нм, в интенсивность которого предположительно дают вклад Pt (220) d = 0,138 нм; Ре (300) d = 0,135...0,138 нм или Si d = 0,135 нм, и пик Pt (111) с d = 0,224 нм.

В результате микроскопических исследований сколов образцов установлено, что в процессе кристаллизации пленок ЦТС в слоях, образующих нижний электрод, активируются диффузионные процессы. Например, как видно из микрофотографии скола (рис. 2) образца № 1 ($TiO_2 - 15$ нм/Pt – 100 нм), после отжига нижняя граница платинового слоя размывается, адгезионный слой становится толще. По результатам ЭД анализа установлено, что в слое TiO_2 помимо титана и кислорода присутствует платина. Пленка ЦТС представляет собой столбчатую структуру зерен перовскита (80...200 нм), проросших на всю толщину слоя (около 150 нм) (рис. 3). На границах зерен регистрируются отдельные поры.

При толщине адгезионного слоя TiO₂ более 50 нм (образцы № 5—8) происходит его расслоение на два







Рис. 3. Микрофотография ПЭМ поперечного среза композиции SiO₂/TiO₂/Pt/ЦТС (образец № 1) после термообработки при 600 °C



Рис. 4. Структура слоя TiO₂ (образец № 7) после термообработки при 600 °C



Рис. 5. Микрофотография ПЭМ поперечного среза композиции SiO₂/Ti/Pt образца № 2 до отжига

подслоя в процессе кристаллизации ЦТС (рис. 4), обусловленное предположительно неполным окислением исходного слоя Ті. Согласно результатам ЭД анализа часть Pt диффундирует в слой ЦТС, Ті диффундирует как в слой Pt, с одной стороны, так и в слой SiO₂ со стороны нижней границы. В межзеренном пространстве платинового слоя наблюдаются кристаллические включения оксида титана. Фурье-анализ изображения с высоким разрешением показал, что межплоскостные расстояния оксида титана соответствуют плоскостям (110) TiO₂ (рутил), (111) TiO₂ (брукит) и Ti₃O₅ с моноклинной решеткой. С. Millon и др. [11] при исследовании влияния термообработки в гетероструктурах Si/Ti или $TiO_x - 20$ нм/Pt - 100 нм также отмечают, что неокисленный титан более активно диффундирует по границам зерен Pt, нарушая упорядоченность зерен платинового слоя. При этом согласно результатам вторичной ионной масс-спектрометрии в образцах со структурой Pt/Ti при термообработке 400 °С диффузия титана происходит как в слой Рt, так и в подложку. При использовании ТіО2 титан при отжиге диффундирует в основном в подложку.

Как видно из результатов ПЭМ (рис. 5), при недостаточной толщине платиновый слой (образец



Рис. 6. Микрофотография ПЭМ поперечного среза композиции SiO₂/Ti/Pt образца № 2 после отжига при 600 °C



Рис. 7. Результаты ЭД анализа композиции SiO₂/Ti/Pt (образец № 2) после 600 °C:

a — темнопольное изображение среза в СПЭМ режиме с широкоугловым детектором темного поля; δ — график зависимости распределения химических элементов *I* вдоль линии *L* на рис. 7, *a*. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют элементам Pt, Ti, Si, O соответственно № 2: Ті — 200 нм/Рt — 50 нм) еще до кристаллизации осаждается на адгезионном слое неровно, в некоторых местах происходит его коробление. После отжига при температуре 600 °С в структуре верхних слоев происходят значительные изменения: слой платины покороблен еще сильнее и потерял свою сплошность, часть платинового слоя перемешалась со слоем титана, образовав второй подслой (рис. 6), что согласуется с результатами ЭД анализа.

На рис. 7, *б* показано распределение концентраций химических элементов в поперечном сечении, отмеченном сплошной линией на рис. 7, *a*, откуда видно, что имеет место перераспределение платины, титана и кислорода.

В верхней части между слоями платины нарушается столбчатая структура титанового слоя. Часть Pt представляет собой отдельные округлые включения, расположенные по всей толщине слоя Ti. Пленка ЦТС имеет характерную столбчатую структуру. По сравнению с образцом № 1 (TiO₂ — 15 нм/Pt — 100 нм), текстура перовскитной фазы менее выражена, что связано со значительным короблением платинового слоя. Зерна перовскита имеют одинаковую ориентировку на тех участках, где отсутствует коробление платины, на покоробившихся участках наблюдаются зерна с другой ориентацией.

В работе [12] отмечено существенное влияние толщины платины на ее зеренную структуру. Рентгеноструктурные исследования электродов, сформированных методом магнетронного распыления, с толщиной 30... 200 нм показали, что наиболее упорядоченная столбчатая структура зерен Pt характерна для толщин 100...200 нм. Такую зависимость наблюдали как для платины, сформированной на Ti, TiO₂, IrO₂, так и непосредственно на SiO₂.

Микроструктурные исследования образцов с подслоем ФСС показали, что при термообработке в слоях нижнего электрода происходят схожие диффузионные процессы, как и в остальных образцах. Слой TiO₂ расслаивается на два подслоя, толщина области повышенной концентрации Ті составляет порядка 160 нм, по результатам ЭД анализа (рис. 8) диффузионное перемешивание слоев происходит в области толщиной приблизительно 70 нм (около 35 нм с каждой стороны слоя). Границы зерен платины неровные, нижняя граница платинового слоя размыта. На границах зерен платины образуются включения, которые согласно ЭД анализу представляют собой агломераты титана и кислорода, что, как ранее было показано в работе [14], значительно ослабляет текстуру перовскита (111). Для образца № 8, сформированного на подложке без дополнительного подслоя из SiO₂, характерна самая сильная текстура перовскита с ориентацией (100) в слое ЦТС.

На рис. 9 представлены характерные петли диэлектрического гистерезиса образцов № 1, 4, 7, 8



Рис. 8. Результаты ЭД анализа образца № 7 на границе Pt/TiO₂/SiO₂:

a — темнопольное изображение в СПЭМ-режиме; δ — график зависимости распределения химических элементов I вдоль линии L на рис. 8, a. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют элементам Pt, Ti, Si, O соответственно

при амплитуде испытательного синусоидального напряжения от 3 до 6 В.

В табл. 2 приведены основные параметры петель гистерезиса образцов: $P_{r(cp)}$ — остаточная поляризация; $E_{cr}^{(-)}$ и $E_{cr}^{(+)}$ — коэрцитивные напряженности электрического поля; E_{cr} — среднее значение коэрцитивной напряженности; $(dP/dE)_{|P=0|}$ крутизна петли, вычислявшаяся в точке пересечения ее ветвей с осью абсцисс; $\varepsilon_{ди\phi_max}$ — дифференциальная диэлектрическая проницаемость, соответствующая максимальной крутизне; $\varepsilon_{ди\phi_hac}$ минимальная (линейная) диэлектрическая проницаемость, соответствующая насыщению переклю-



Рис. 9. График экспериментальной зависимости остаточной поляризации P от напряженности электрического поля E

чаемой поляризации; $U_{\rm CM}$ — напряжение смещения петли; $U_{\rm проб}$ — напряжение электрического пробоя.

Параметр $U_{\rm CM} \approx 0.5 \left(U_{cr}^{(+)} + U_{cr}^{(-)} \right)$ характеризует асимметрию (смещение) петли гистерезиса по отношению к переключаюшему напряжению. Напряжение смещения обычно связывают с зарядом, захваченным ловушками на границе раздела между металлическим электродом и сегнетоэлектриком. Вместе с тем оно может появиться в результате нахождения конденсатора в поляризуемом состоянии в течение определенного времени (так называемой эффект запечатления, "imprint" [15, 16]). Возможной причиной внутреннего смещения в сегнетоэлектрических пленочных конденсаторах может также являться механическая связь между сегнетоэлектрическим материалом и электродами [15]. Рост остаточной поляризации пленок ЦТС с увеличением толщины платинового электрода наблюдался также в работе [12]. Толщина электрода составляла 30...200 нм. При этом коэрцитивное напряжение демонстрировало слабую зависимость от толщины платины, в то время как материал адгезионного слоя оказывал на него существенное влияние.

Как видно из табл. 2 и рис. 9, наилучшие поляризационные свойства имеет образец № 1, что предположительно связано с преобладанием доли

Таблица 2

Nº	<i>P_{r(cp),}</i> мкКл/см ²	$E_{cr}^{(-)},$ кВ/см	$E_{cr}^{(+)},$ кВ/см	<i>Е_{cr}</i> , кВ/см	$\frac{dP}{dE}\Big _{P=0},$ MKK $\pi/(\kappa \mathbf{B} \cdot \mathbf{c}\mathbf{M})$	^ε диф_max	^ε диф_нас	<i>U</i> _{см,} В	<i>U</i> _{проб} , В
1	$\pm 27 \\ \pm 16 \\ \pm 17 \\ \pm 10$	-75	79	77	0,74	8584	263	0,038	15
4		-30	32	31	0,70	7870	562	0,015	4
7		-30	38	34	0,78	9200	475	0,040	4
8		-49	31	40	0,32	3570	360	0,115	4

Основные характеристики петель гистерезиса образцов гетероструктур на основе пленок ЦТС

зерен перовскита (111) в пленке ЦТС. Для него характерны высокие значения остаточной поляризации (27 мкКл/см²), крутизны петли (0,74 мкКл/(кВ · см²)) и пробивного напряжения (15 В). Преобладание доли зерен перовскита с ориентацией (100) (образец № 8) приводит к уменьшению значений остаточной поляризации и коэрцитивного напряжения, что согласуется с результатами других работ [17—19], в которых исследовались пленки ЦТС с различной ориентацией зеренной структуры.

Использование подслоя из ФСС приводит к снижению значения остаточной поляризации пленки ЦТС до 10 мкКл/см². Однако если на слой ФСС наносится слой плазмохимического SiO₂, поляризационные свойства такой пленки ЦТС практически не отличаются от свойств образца без подслоя ФСС (см. образцы № 4 и 7 в табл. 2).

Выводы

В процессе термообработки (кристаллизации) пленок ЦТС наблюдается взаимная диффузия слоев нижнего электрода. Нижняя граница слоя Pt размывается, адгезионный слой становится толще, происходит диффузия атомов Ti как в слой Pt, так и в слой SiO₂ со стороны нижней границы. Предварительное окисление слоя Ti позволяет улучшить структуру и термостабильность слоя Pt, что обеспечивает рост широких столбчатых зерен перовскита формируемого слоя ЦТС. При увеличении толщины TiO₂ \geq 50 нм после термообработки наблюдается его расслоение, при этом структура Pt теряет столбчатость, зерна разупорядочиваются, на границах зерен появляются включения TiO₂.

Уменьшение толщины Pt слоя ≤ 50 нм приводит к изменению ориентации отдельных зерен ЦТС и, соответственно, к снижению значения остаточной поляризации пленок.

В гетероструктурах с подслоем ФСС при кристаллизации пленок ЦТС в слое Рt образуются поры по границам зерен, происходит нарушение их столбчатости, что, в свою очередь, приводит к разориентации зерен перовскита и преобладанию текстуры (100). Значение остаточной поляризации в таких образцах составляет около 10 мкКл/см². Нанесение слоя плазмохимического SiO₂ на слой ФСС позволяет стабилизировать свойства структуры, причем в этом случае электрические параметры пленок ЦТС практически не отличаются от гетероструктур на основе термического оксида (остаточная поляризация 16 и 17 мкКл/см² соответственно).

Список литературы

1. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / Под ред. А. С. Сигова. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с. 2. Котова Н. М., Подгорный Ю. В., Серегин Д. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. Влияние методики приготовления пленкообразующих растворов на электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок ЦТС // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 10. С. 11—16.

3. Schneller T., Waser R. Chemical modifications of $Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O_3$ precursor solutions and their influence on the morphological and electrical properties of the resulting thin films // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2007. V. 42. No 3. P. 337–352.

4. **Menou N., Kuwabara H., Funakubo H.** Impact of (111) – oriented SrRuO₃/Pt tailored electrode for highly reproducible preparation of metal organic chemical vapor deposited Pb(Zr, Ti)O₃ films for high density ferroelectric random access memory applications // Japanese Journal of Applied Physics. 2007. V. 46. P. 2139–2142.

5. Zhang X., Meng X., Sun J. Low-temperature crystallization of $PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ film induced by high-oxygen-pressure processing // Japanese Journal of Applied Physics. 2008. V. 47, N 9. P. 7523–7526.

6. Серегин Д. С. Влияния температуры кристаллизации на электрофизические свойства пленок ЦТС // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 8. С. 48—52.

7. Воротилов К. А., Жигалина О. М., Серегин Д. С. Наноструктурные особенности сегнетоэлектрических композиций, сформированных при различных температурах отжига слоя ЦТС // Наноматериалы и наноструктуры. 2010. № 2. С. 27—32.

8. **Menou N., Funakubo H.** Preparation of (111)-oriented $SrRuO_3/Pt$ electrodes for Pb(Zr, Ti)O₃-based ferroelectric capacitors: grain size and roughness impact // Japanese Journal of Applied Physics. 2008. V. 47, N 2. P. 1003–1007.

9. **Vrejoiu I., Alexe M., Hesse D., Gosele U.** Functional perovskites — from epitaxial films to nanostructured arrays // Advanced Functional Materials. 2008. V. 18. P. 1–15.

10. Подгорный Ю. В., Воротилов К. А. Особенности моделирования процесса переключения заряда в наноразмерных сегнетоэлектрических гетероструктурах // Наукоемкие технологии. 2011. Т. 12, № 7. С. 42—48. 11. Millon C., Malhaire C., Dubois C., Barbier D. Control of

11. **Millon C., Malhaire C., Dubois C., Barbier D.** Control of the Ti diffusion in Pt/Ti bottom electrodes for the fabrication of PZT thin film transducers // Materials Science in Semiconductor Processing. 2003. V. 5. P. 243–247.

12. Lim J.-E., Park D.-Y., Jeong J. K. et al. Pependence of ferroelectric performance of sol-gel-derived Pb(Zr, Ti)O₃ thin films on bottom-Pt-electrode thickness // Applied Physics Letters. 2002. V. 81. № 17. P. 3224–3226.

13. Cillessen J. F. M., Prins M. W. J., Wolf R. M. Thickness dependence of the switching voltage in all-oxide ferroelectric thin-film capacitors prepared by pulsed laser deposition // Journal of Applied Physics. 1997. V. 81, № 6. P. 2777–2783.

14. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Серегин Д. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. Влияние температуры отжига на структуру тонких пленок ЦТС // Материалы VII Международной научно-технической конференции "Intermatic — 2009". М.: Изд. МИРЭА, 2009. Ч. 2. С. 33—38.

15. **Tagantsev A. K., Gerra G.** Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films // Journal of Applied Physics. 2006. V. 100. P. 051607.

16. **Ferroelectric** random assess memories / Ed. H. Ishiwara, M. Okuyama, Y. Arimoto. — Berlin: Springer-Verlag. — Topics of applied physics. — 2004. V. 93. 283 p.

17. **Park J.-H., Yoon S. H., Shen D.** et al. Effects of preferred orientation on the piezoelectric properties of $Pt/Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3/Pt$ thin films grown by sol-gel process // Journal of Materials Science: Mater Electron. 2009. V. 20. P. 366–373.

18. Kobayashi T., Ichiki M., Tsaur J., Maeda R. Effect of multi-coating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition // Thin Solid Films. 2005. V. 489. P. 74–78.

19. **Gong W., Li J.-F., Chu X.** et al. Preparation and characterization of sol-gel derived (100) — textured $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films: PbO seeding role in the formation of preferential orientation // Acta Materialia. 2004. V. 52. P. 2787–2793.

О. В. Мосин, канд. хим. наук, научн. сотр., ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет прикладной биотехнологии", Москва, e-mail: mosin-oleg@yandex.ru, И. И. Игнатов, доктор наук Европейской академии Естественных наук (Германия), директор Научно-исследовательского центра медицинской биофизики, София, Болгария, e-mail: mbioph@dir.bg

СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАШЕГО МИНЕРАЛА ШУНГИТ

Поступила в редакцию 26.06.2012

Рассмотрены состав и структурные свойства аморфного, некристаллизирующегося, фуллереноподобного (содержание фуллеренов до 0,01 масс. %) углеродсодержащего природного минерала шунгит из Зажогинского месторождения в Карелии (РФ), обладающего высокой адсорбционной, каталитической и бактерицидной активностью. Приводятся данные о наноструктуре, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, и физико-химических свойствах этого минерала. Показаны перспективы использования шунгита в качестве сорбента в водоподготовке и водоочистке и других отраслях промышленности и техники.

Ключевые слова: минерал, сорбент, шунгит, наноструктура, фуллерены

Введение

Шунгит — минерал нового поколения природных минеральных сорбентов (ПМС), промежуточный продукт между аморфным углеродом и кристаллическим графитом, содержащий углерод (30 масс. %), кварц (45 масс. %) и силикатные слюды (около 20 масс. %) [1]. Шунгитовый углерод по последним данным представляет собой окаменевшее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации углерода с содержанием фуллереноподобных регулярных структур от 0,0001 до 0,001 мас. %.

Свое название шунгит получил в 1887 году от поселка Шуньга в Карелии, расположенном на берегу Онежского озера, где находится единственное в России Зажогинское месторождение шунгитовых пород. Шунгитные запасы Зажогинского месторождения составляют 35 млн тонн. Производственная мощность предприятия по добыче и переработке шунгита составляет 200 тыс. тонн в год.

Первоначально шунгит использовался, в основном, в качестве наполнителя и заменителя кокса в доменном производстве высококремнистого литейного чугуна, при выплавке ферросплавов, в про-

изводстве термоустойчивых красок и антипригарных покрытий и как наполнитель резины. Впоследствии обнаружились другие ценные свойства шунгитовых пород — сорбционные, бактерицидные, каталитические, восстановительные свойства, а также способность шунгита экранировать электромагнитные и радиоизлучения. Эти свойства позволили использовать шунгит в различных отраслях науки, промышленности и техники для создания на его основе самых различных материалов с наномолекулярной структурой. На основе шунгита созданы электропроводные краски, наполнители полимерных материалов и резин, заменители сажи и технического углерода, бетоны, кирпичи, штукатурные растворы, асфальт, а также экранирующие электромагнитное излучение и радиоизлучение материалы и материалы, обладающие биологической активностью. Обсуждаются идеи создания лекарственных носителей на основе шунгита.

Сорбционные, каталитические и восстановительные свойства шунгита способствовали его использованию в водообработке и в водоочистке для очистки сточных вод от многих неорганических и органических веществ (тяжелые металлы, аммиак, нефтепродукты, пестициды, фенолы, поверхностно-активные вещества и др.). Кроме этого, шунгит является эффективным сорбентом для очистки водопроводной воды от хлора и хлорорганических веществ (диоксинов, радикалов), обладает бактерицидными свойствами по отношению к патогенной микрофлоре в воде.

Известно, что воды, выходящие из шунгитовых пластов, имеют целебные свойства. Этими водами лечат многие заболевания, в том числе дерматологические, аллергические, болезни суставов и др.

Широкий спектр свойств шунгитовых пород и уникальная структура фуллеренсодержащего природного минерала шунгита определяют поиск новых областей применения этого минерала в науке и технике, что способствует более глубокому изучению структуры шунгита с помощью современных методов анализа. Данная работа посвящена исследованию структурных свойств шунгита и его состава.

Структурные свойства и состав шунгита

По структуре шунгит представляет собой аллотропную форму метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации. Кроме углерода, в состав шунгита, добываемого из Зажогинского месторождения в Карелии, входят SiO₂ (57,0 macc. %), TiO₂ (0,2 macc. %), Al₂O₃ (4,0 macc. %), FeO (0,6 macc. %), Fe₂O₃ (1,49 macc. %), MgO (1,2 масс. %), MnO (0,15 масс. %), K₂O (1,5 масс. %), S (1,2 масс. %) (табл. 1). В продукте, полученном в результате термического обжига шунгита (шунгизит) при 1200...1400 °С, содержатся в небольших количествах V (0,015 масс. %), В (0,004 масс. %), Ni (0,0085 масс. %), Mo (0,0031 macc. %), Zn (0,0067 Cu (0,0037 масс. %), масс. %),

Таблица 1

Химический состав шунгитов Зажогинского месторождения (Карелия)

N⁰	Химический элемент, компонент	Содержание, масс. %
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	C SiO ₂ TiO ₂ Al ₂ O ₃ FeO Fe ₂ O ₃ MgO MnO CaO Na ₂ O K ₂ O S H ₂ O	$30,0 \\ 57,0 \\ 0,2 \\ 4,0 \\ 0,6 \\ 1,49 \\ 1,2 \\ 0,15 \\ 0,3 \\ 0,2 \\ 1,5 \\ 1,2 \\ 1,7 \\ $

Таблица 2

Химический состав шунгита после термообработки при 1200...1400 °С

Nº	Химический элемент, компонент	Содержание, масс. %
1	С	26,25
2	SiO ₂	3,45
3	TiO ₂	0,24
4	$Al_2 \tilde{O}_3$	3,05
5	FeO	0,32
6	Fe ₂ O ₃	1,01
7	MgO	0,56
8	MnO	0,12
9	CaO	0,12
10	Na ₂ O	0,36
11	K ₂ Ō	1,23
12	S	0,37
14	P_2O_3	0,03
15	Ba	0,32
16	В	0,004
17	V	0,015
18	Со	0,00014
19	Cu	0,0037
20	Мо	0,0031
21	As	0,00035
22	Ni	0,0085
23	Pb	0,0225
24	Sr	0,001
26	Cr	0,0072
26	Zn	0,0067
27	H ₂ O	0,78
28	Потери	32,78
	при прокаливании	

Со (0,00014 масс. %), As (0,00035 масс. %), Cr (0,0072 масс. %), Zn (0,0076 масс. %) и другие элементы (табл. 2) [2].

Физико-химические свойства шунгита достаточно хорошо изучены [3]. Плотность шунгита составляет 2,1...2,4 г/см³; пористость — до 5 %; прочность на сжатие — 100...120 МПа; удельная электрическая проводимость — 1500 См/м; коэффициент теплопроводности — 3,8 Вт/м·К, адсорбционная емкость до 20 м²/г.

Шунгиты различают по составу минеральной основы (алюмосиликатной, кремнистой, карбонатной) и количеству шунгитового углерода. Шунгитовые породы с силикатной минеральной основой подразделяют на малоуглеродистые шунгитсодержащие (до 5 масс. % C), среднеутлеродистые шунгитистые (5...25 масс. % C) и высокоуглеродистые шунгитовые (25...80 масс. % C) [4]. Сумма (C + SiO₂) в шунгитах Зажогинского месторождения находится в пределах 83...88 масс. % (рис. 1).

Кристаллы дробленого, тонкомолотого шунгита имеют выраженные биполярные свойства. Результатом этого является высокий уровень адгезии и способность шунгита смешиваться практически со





рядовая проба — индивидуальная проба, взятая из отдельного слоя шунгитового месторождения, длиной в 1 м



Рис. 2. Структура шунгитовой породы в растровом электронном микроскопе: Область сканирования — 100 × 100 мкм, разрешение — 0,3 нм, увеличение — 500000 раз

Стрелками показаны силикатный каркас из мелкодисперсного кварца размерами 1...10 мкм и равномерно распределенный углерод ([6])

всеми органическими и неорганическими веществами. Кроме того, шунгит обладает широким спектром бактерицидных свойств; он адсорбционно активен по отношению к некоторым бактериальным клеткам, фагам, патогенным сапрофитам [5].

Уникальные свойства шунгита определяются наноструктурой и составом образующих его элементов. Шунгитовый углерод равномерно распределен в силикатном каркасе из мелкодисперсных кристаллов кварца размерами 1...10 мкм, что подтверждено исследованиями ультратонких шлифов шунгита методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поглощенных и обратнорассеянных электронах [6] (рис. 2).

Шунгитовое углеродистое вещество является продуктом высокой степени карбонизации углеводородов. Его элементный состав (масс. %): С -98,6...99,6, H — 0,15...0,5, (H + O) — 0,15...0,9. При практически постоянном элементном составе шунгитового углеродистого вещества наблюдается непостоянство его структур — молекулярной и надмолекулярной, поверхностной, пористой. Рентгеноструктурные исследования показали, что по молекулярной структуре шунгитовый углерод представляет собой твердый углерод, компоненты которого могут находиться в состоянии, близком как к графиту, так и к газовой саже и стеклоуглероду, т. е. максимально разупорядоченным [7]. Углеродистое вещество шунгитов с явно выраженной структурной анизотропией проявляет существенное увеличение диамагнетизма при пониженных температурах, характерное для фуллеритов.

Основу шунгитного углерода составляют полые многослойные фуллереноподобные сферические глобулы диаметром 10...30 нм, содержащие пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры (рис. 3). Структура глобулы устойчива относительно фазовых переходов шунгитового углерода в другие аллотропные формы. Фуллереноподобные глобулы могут содержать от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размерам [8]. Фуллерены впервые были открыты в 1985 г. при лазерном облучении твердого графита [9]. Позже фуллереноподобные структуры были обнаружены не только в графите, но и в образующейся в дуговом разряде на графитовых электродах саже, а также в шунгите (0,001 масс. %) [10]. Кристалл, образованный молекулами фуллеренов (фуллерит), является молекулярным кристаллом, переходной формой между органическим и неорганическим веществом. Фуллерит имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку размером 1,42 нм с расстоянием между ближайшими соседями 1 нм и числом ближайших соседей в ГЦК решетке фуллерита, равным 12. При 249 К в фуллерите наблюдается фазовый переход первого рода, при котором ГЦК решетка переходит в простую кубическую с



Рис. 3. Нанодифракционная электронограмма углерода шунгита в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул, диаметром 10...30 нм, полученная методом РЭМ:

зонд — 0,3...0,7 нм, энергия пучка электронов — 100...200 кэВ, радиус пучка — 10 нм, диапазон поворота гониометра –27...+27°). Слева — флуоресцирующие фуллереноподобные сферические глобулы; справа — многослойные фуллереноподобные соберические глобулы с пакетами углеродных слоев при более высоком разрешении [6]

увеличением объема фуллерита на 1 %. Плотность фуллерита составляет 1,7 г/см³, что несколько меньше плотности и шунгита $(2,1...2,4 \text{ г/см}^3)$ и графита $(2,3 \text{ г/см}^3)$.

Характерной особенностью структуры фуллеренов является то, что атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность формирующейся графитовой сферы или эллипсоида и составляют замкнутые многогранники, состоящие из четного числа трехкоординированных атомов углерода, находящихся в состоянии sp²-гибридизации. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой ковалентной С-С-связью, длина которой в пятиугольнике -0,143 нм, в шестиугольнике — 0,139 нм [11]. Молекулы фуллеренов могут содержать 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 и т. д. атомов углерода (рис. 4). Фуллерены с числом углеродных атомов n < 60 являются неустойчивыми. Высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (n < 400), образуются в незначительных количествах и часто имеют



Рис. 4. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным числом атомов углерода: $C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{36}, C_{50}, C_{60}, C_{70}$

довольно сложный изомерный состав. В углеродистом веществе шунгитовых пород выявлены фуллерены (С₆₀, С₇₀, С₇₄, С₇₆, С₈₄ и др.), а также фуллереноподобные структуры как обособленные, так и связанные с минералами. Описаны и трубчатые разновидности углеродных фуллереноподобных кластеров — нанотрубки и пленочные формы.

Благодаря сетчато-шарообразному строению природные фуллерены и их синтетические производные являются идеальными сорбентами и наполнителями [12]. Толщина сферической оболочки молекулы фуллерена С60 составляет ~0,1 нм с радиусом молекулы — 0,357 нм [13]. Помещая внутри углеродных кластеров разные атомы и молекулы, можно создавать различные материалы и сорбенты с широким спектром физико-химических свойств. В настоящее время на основе фуллеренов синтезировано более 3 тысяч новых соединений [14]. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями химического строения молекул фуллеренов — трехмерных аналогов ароматических структур и наличием большого числа двойных сопряженных связей и реакционных центров на замкнутой углеродной сфере. Обладая высокой электроотрицательностью, фуллерены выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открывает для химиков-синтетиков возможность получения многочисленных производных этих соединений.

Применение фуллеренсодержащих материалов на основе шунгита

Фуллерены используются в современных нанотехнологиях, электронике, медицине, космических и военных технологиях, в производстве технической продукции, новейших сталей и сплавов, строительных, огнеупорных материалов, красок, тонкодисперсных порошков, водоочистке и др. Обсуждается идея создания лекарственных носителей на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов, внутри которых помещен один или более атомов какого-либо элемента с радиоактивными изотопами [15]. Найдены условия синтеза противовирусных и противораковых препаратов на основе фуллеренов, введение которых в организм позволит избирательно воздействовать на пораженные раковой опухолью клетки, препятствуя их дальнейшему размножению. Основным препятствием использования искусственно синтезированных фуллеренов является их высокая стоимость — 100...900 долл. США за грамм, в зависимости от их качества и степени чистоты. Поэтому перспективным направлением науки и техники является поиск и разработка новых природных фуллеренсодержащих минералов, каким является отечественный шунгит.

Широкие перспективы использования шунгита в качестве фильтрующего материала открываются в водоподготовке и очистке воды. Природный шунгит, уступая активированному углю лишь низкой пористостью и внутренней поверхностью, как сорбент характеризуется рядом положительных характеристик:

— высокой адсорбционной способностью и технологичностью, характеризуемой малым сопротивлением напора жидкости;

 механической прочностью и малой истираемостью;

— коррозионной устойчивостью;

— способностью к сорбции многих веществ как органических (нефтепродуктов, бензола, фенола, пестицидов и др.), так и неорганических (хлор, аммиак, тяжелые металлы);

— каталитической активностью;

- сравнительно низкой стоимостью;

— экологической чистотой и безопасностью.

Механизм взаимодействия шунгита с водой окончательно не изучен. Предполагается, что шунгит способен поглощать кислород, активно взаимодействуя с ним как сильный восстановитель в воде и на воздухе [16]. В этом процессе образуется атомарный кислород, являющийся сильнейшим окислителем и окисляющий адсорбированные на шунгите органические вещества до CO_2 и H_2O , освобождая поверхность шунгита для новых актов адсорбции. Длительное воздействие шунгита по отношению к растворенным в воде катионам металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} объясняется тем, что металлы переводятся каталитически активным шунгитом в форму нерастворимых карбонатов за счет процесса окисления органических веществ до CO_2 [17].

По данным исследований, выполненных во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н. М. Федоровского по эффективности шунгит проигрывает активированному углю на первом этапе фильтрации, в течение первых 24 ч, в дальнейшем шунгит начинает очищать воду с более высокой и постоянной скоростью. Это объясняется каталитическими свойствами шунгита и способностью каталитически окислять сорбируемые на его поверхности органические вещества [18].

Исследования антиоксидантных свойств шунгита по отношению к хлорорганическим соединениям и свободным радикалам показали [19], что шунгит выводит свободные радикалы из воды в 30 раз эффективнее, чем активированный уголь. Это является очень важным обстоятельством, поскольку свободные радикалы, образующиеся при обработке воды хлором и его производными, оказывают негативное влияние на организм человека и являются причиной многих заболеваний (сердечно-сосудистых, онкологических и др.).

Перечисленные выше качества позволяют использовать шунгит в качестве эффективного материала фильтра для очистки сточных вод от органических и хлорорганических веществ (нефтепродуктов, пестицидов, фенолов, поверхностно-активных веществ, диоксинов и др.). При этом шунгит способен очищать воду от нефтепродуктов до предельно допустимой концентрации (ПДК) сброса воды в водоемы. Шунгит абсорбирует на своей поверхности до 95 % загрязнителей, включая хлорорганические соединения, фенолы, диоксины, тяжелые металлы, радионуклиды и др., устраняет мутность и цветность воды и придает воде хорошие органолептические качества, одновременно насыщая ее микро- и макроэлементами (табл. 3). Адсорбционная активность шунгита по фенолу составляет 14 мг/г; по термолизным смолам — 20 мг/г; по нефтепродуктам более — 40 мг/г. В модельных экспериментах показано, что в воде, содержащей тяжелые металлы (медь, кадмий, ртуть, свинец), бор, фенол и бензол в концентрациях, в 10...50 раз превышающих ПДК, после обработки шунгитом в стационарных либо динамических условиях на фильтровальных установках из шунгита содержание этих загрязнителей снижается ниже установленных нормативными документами уровней. При этом в воду не поступают каких-либо токсичных элементов из шунгитовых сорбентов.

Кроме этого, шунгит благодаря сорбционной активности по отношению к патогенной микрофлоре имеет выраженные бактерицидные свойства, что позволяет проводить эффективное обеззараживания питьевой воды этим минералом в водоподготовке и водоочистке. Отмечена его бактерицидная активность по отношению к патогенным сапрофитам и простейшим. Имеются данные, что после пропускания воды, содержащей кишечную палочку, через шунгит наблюдается почти полное ее удаление (коли-индекс изменяется от 2300 кл/л

Таблица 3 Показатели эффективности минеральных фильтров на основе шунгита

N⁰	Вид загрязнения	Степень очистки, %
1	Железо	95
2	Цинк	80
3	Свинец	85
4	Медь	85
5	Цезий	90
6	Стронций	97
7	Радионуклиды	90
8	Фтор	80
9	Аммиак	90
10	Хлорорганические соединения	85
11	Фенолы	90
12	Диоксины	97
13	Яйца гельминтов	90
14	Запах	85
15	Мутность	95

до 3 кл/л) [20]. Из 1785 кл/л простейших (инфузории, коловратки, ракообразные) в исходной воде после обработки шунгитом наблюдались лишь единичные экземпляры (5 кл/л). Дополнительно к этим качествам шунгит обладает биологической активностью.

Благодаря всем этим перечисленным выше свойствам шунгит можно использовать в подготовке питьевой воды в проточных системах промышленного и бытового назначения любой производительности, а также в колодцах в целях улучшения качественных характеристик воды и придания воде полезных свойств.

Особенно эффективным и технологически оправданным является применение в фильтрующих системах смесей на основе шунгита с активированным углем или с цеолитом с возможной последующей регенерацией сорбентов [21]. При добавлении в схему очистки к шунгиту других природных сорбентов (кремень, доломит, глауконит) очищаемая вода обогащается до физиологически оптимальных значений кальцием, магнием, кремнием и гидрокарбонатами.

Установлено, что вода, пропущенная через шунгит, обладает общим оздоравливающим воздействием на организм, уменьшает раздражения кожи, зуд, сыпи, эффективна при вегетотивно-сосудистой дистонии, при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, камнях в почках и других заболеваниях [22].

В России разрабатываются фильтры для очистки воды на основе шунгита уже с 1995 г. Сейчас на рынке отечественных производителей фильтров имеется ряд крупных фирм, которые производят бытовые и промышленные фильтры на основе природного минерала шунгит.

Другие области применения шунгита

Известно [23], что электропроводящие свойства шунгитовых пород позволяют создавать на их основе новые электропроводные материалы, обладающие радиоэкранирующими и радиопоглощающими свойствами (снижать уровни электромагнитных излучений с частотой 10...30 ГГц и электрических полей с частотой 50 Гц). Они также позволяют создавать электропроводные краски, бетоны, асфальты, отделочные материалы, штукатурные растворы и др. На основе шунгита разработаны электронагреватели, созданы новые перспективные экологически чистые строительные материалы и др.

Наличие в шунгите фуллерено-подобных молекул открывает перспективы его дальнейшего использования в различных отраслях промышленности — в машиностроении для производства различных минеральных добавок и смазок, в строительстве в качестве кирпича или композита в штукатурных смесях, при создании экранирующих помещений, для защиты от воздействия различного рода излучений, в электроснабжении, в виде красок, которые позволяют получать электропроводные поверхности и др. Лимитирующим фактором при этом остается чрезвычайно низкий процент содержания фуллеренов в шунгите (до 0,001 масс. %) [24]. Шунгит благодаря своей структуре и многокомпонентным составам образующих его элементов обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, широким спектром сорбционных и каталитических свойств. Это позволяет эффективно использовать этот минерал в различных окислительно-восстановительных процессах — в металлургии, в доменном производстве литейных высококремнистых чугунов (1 тонна шунгита заменяет 1,3 тонны кокса), в производстве ферросплавов, фосфора, карбида (SiC) и нитрида (Si₃N₄) кремния и др. [25].

На основе шунгита создают препараты, обладающие выраженной биологической активностью. Применение их в сельском хозяйстве в качестве минеральных добавок способствует снижению кислотности почвы и сохранению влажности в 2—2,5 раза дольше, чем на участках без шунгита, что оказывает положительное влияние на продуктивность сельскохозяйственных культур.

При диспергировании шунгитов получают тонкодисперсные порошки, хорошо смешивающиеся с органическими и неорганическими веществами. Это свойство шунгитовых порошков позволяет использовать их в качестве черного пигмента красок на различной основе (масляных и водных), наполнителей полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, фторопласта), заменителей технического углерода в составе резин, а также в качестве сорбента.

Заключение

Природный шунгит можно рассматривать как альтернативу активированному углю в качестве природного минерального сорбента для решения проблемы водоснабжения, очистки и обеззараживании воды в городских и бытовых условиях, а также промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов, хлорорганических соединений и тяжелых металлов, в подготовке воды ТЭЦ, бассейнов, колодцев и др.

Эффективность использования шунгита проявляется его высокой экологичностью, наличием обширной отечественной сырьевой базы, высоким качеством устранения загрязнений воды различной природы, кондиционированием воды (обогащение полезными элементами), невысокой стоимостью фильтрующих устройств и технологий по сравнению с современными методами очистки воды.

Список литературы

1. Волкова И. Б., Богданова М. В. Шунгиты Карелии // Сов. геология. 1985. № 10. С. 93—100.

2. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. — 280 с.

3. Парфеньева Л. С., Волконская Т. И., Тихонов В. В. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 4. С. 1150—1153.

4. Медведев П. В., Ромашкин А. Е., Филиппов М. М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. Вып. 10. С. 120—128.

5. **Кибардин Г. М.** Шунгит и его целебные свойства. М.: Амрита-Русь, 2010. 48 с.

6. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. Акад. Наук СССР. 1994. Т. 337. № 6. С. 800—803. 7. Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М.,

7. Касаточкин В. И., Элизен В. М., Мельниченко В. М., Юрковский И. М., Самойлов В. С. Субмикропористая структура шунгита // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 17-21.

8. Голубев Е. А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Труды междун. симп. "Углеродсодержащие формации в геологической истории". Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106—110.

водск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. С. 106—110. 9. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et. al. "С₆₀: Buckminsterfullerene" // Nature. 1985. V. 318. P. 162. 10. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунги-

10. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунгитовый углерод — естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94—102.

11. **Шпилевский М. Э., Шпилевский Э. М., Стельмах В. Ф.** Фуллерены и фуллереноподобные структуры // Инженернофизический журнал. 2001. Т. 76. № 6. С. 25–28.

12. **Елецкий А. В., Смирнов Б. М.** Фуллерены и структура углерода. // Успехи физических наук. 1995. № 9. — С. 32—36.

13. **Пиотровский Л. Б.** Фуллерены в биологии и медицине: проблемы и перспективы // Фундаментальные направления молекулярной медицины: Сб. статей. Спб.: Росток, 2005. С. 195—268.

14. Стельмах В. Ф., Стригуцкий Л. В., Шпилевский Э. М., Жуковский П., Карват Ч. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск. 2000. С. 98—105. 15. Andrievsky G. V., Bruskov V. I., Tykhomyrov A. A.,

15. Andrievsky G. V., Bruskov V. I., Tykhomyrov A. A., Gudkov S. V. Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostuctures in vitro and in vivo // Free Radical Biology & Medicine. 2009. V. 47. – P. 786–793.

16. Горштейн А. Е., Барон Н. Ю., Сыркина М. Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Изв. вузов. Химия и химич. технология. 1979. Т. 22, № 6. С. 711—715.

17. Рожкова Н. Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой // Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы Первой всероссийской научно-практической конференции (3—5 октября 2006 г.) / Под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 126.

18. Панов П. Б., Калинин А. И., Сороколетова Е. Ф., Кравченко Е. В., Плахотская Ж. В., Андреев В. П. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2007. — С. 103.

19. Калинин Ю. К. Экологический потенциал шунгита // Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы Первой всероссийской научно-практической конференции (3—5 октября 2006 г.) / под ред. Ю. К. Калинина — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2007. — С. 5—10.

20. Хадарцев А. А., Туктамышев И. Ш. Шунгиты в медицинских технологиях // Вестник новых медицинских технологий. 2002. Т. 9, № 2. 83 с.

21. Подчайнов С. Ф. Минерал цеолит — умножитель полезных свойств шунгита // Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: материалы первой всероссийской научно-практической конференции (3—5 октября 2006 г.) / Под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 6—74.

22. Куликова В. Лечение шунгитом. М.: Центрполиграф, 2006. 126 с.

23. Парфеньева Л. С., Смирнов И. А., Зайденберг А. З. и др. Электропроводность шунгитового углерода // ФТТ. 1994. Т. 36, № 1. — С. 234—236. 24. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шун-

24. Рожкова Н. Н., Андриевский Г. В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Сб. научн. трудов Междунар. симпозиума "Фуллерены и фуллереноподобные структуры": 5—8 июня 2000. БГУ. Минск. 2000. С. 63—69.

25. **Мосин О. В.** Новый природный минеральный сорбент — шунгит // Сантехника. 2011. № 3. — С. 34—36.

И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, зав. каф., проф., **В. А. Мошников**², д-р физ.-мат. наук., проф.,

И. А. Пронин¹, студент, e-mail: micro@pnzgu.ru ¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Пензенский государственный университет"

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОНЦЕНТРАЦИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СВОЙСТВА СТРУКТУР ДИОКСИДА ОЛОВА

Поступила в редакцию 25.06.2012

Представлен анализ влияния термодинамически равновесных дефектов на свойства диоксида олова. Показано, что основным источником электронов в исследуемом полупроводнике являются двукратно ионизованные вакансии кислорода. Исследовано распределение собственных точечных дефектов в SnO₂ в зависимости от температуры и времени обработки.

Ключевые слона: газовый сенсор, вакансии кислорода, диоксид олова, золь-гель-технология

Актуальной на сегодняшний день является задача создания газовых сенсоров нового поколения, характеризующихся высокими чувствительностью и селективностью, стабильными параметрами, низкой себестоимостью и малыми габаритными размерами [1]. Существует разные методы получения газочувствительных слоев [2]:

- высокочастотное магнетронное распыление;
- реактивное катодное распыление на постоянном токе;
- электронно-лучевое испарение;
- молекулярное наслаивание;
- окисление слоев металлического олова;
- импульсное лазерное напыление;
- гидролиз водно-спиртовых растворов хлоридов олова;
- пиролиз хлористого олова;
- золь-гель-технология.

Интересен также способ окисления других фаз, в частности, теллурида олова [3, 4]. Так, при добавке йода при окислении SnTe до диоксида олова наблюдается высокая чувствительность к практически неполярным газам, таким как толуол.

Большое влияние на термодинамические и кинетические химические свойства полупроводниковых газочувствительных слоев на основе SnO₂ оказывает нарушение трансляционной симметрии вакансии, междоузельные атомы, антиструктурные замещения [5]. Модельные представления о статистическом взаимодействии электронов и дефектов в полупроводниках формировались под влиянием кристаллохимической модели строения полупроводников Б. Ф. Ормонта, а также квазихимической модели дефектов Крёгера.

В диоксиде олова существуют дефекты, которые отвечают за *n*-тип проводимости (вакансии в подрешетке кислорода, межузельное олово), а также за *p*-тип проводимости (вакансии в подрешетке олова). Рассчитанные с помощью приводимой ниже системы уравнений (1), отражающей энергии образования и ионизации, концентрации точечных дефектов и носителей заряда в зависимости от давления кислорода для температуры 1223 К, представлены на рис. 1 [6].

$$\begin{split} 0 \to e^{-} + h^{+} + \Delta E_{i}, \ K_{i} = np, \ \Delta E_{i} = 3,54 \ \Im B; \\ O_{2} \to V_{\text{Sn}} + 2O_{\text{O}} + \Delta H_{O_{2}V}, \\ K_{O_{2}V} &= \frac{[V_{\text{Sn}}]}{P_{O_{2}}}, \ \Delta H_{O_{2}V} = 1 \ \Im B; \\ \text{Sn}_{\text{Sn}} + V_{i} \to \text{Sn}_{i} + V_{\text{Sn}} + \Delta H_{F}, \\ K_{F} &= [\text{Sn}_{i}][V_{\text{Sn}}], \ \Delta H_{F} = 6,5 \ \Im B; \\ 0 \to V_{\text{Sn}} + 2V_{\text{O}} + \Delta H_{S}, \ K_{s} &= [V_{\text{Sn}}][V_{\text{O}}]^{2}, \\ \Delta H_{s} &= 10 \ \Im B; \\ V_{\text{O}} \to V_{\text{O}}^{+} + e^{-} + E_{\text{O}}, \ K_{\text{O}} &= \frac{[V_{\text{O}}^{+}]n}{[V_{\text{O}}]}, E_{\text{O}} = 0,75 \ \Im B; \\ V_{\text{O}}^{+} \to V_{\text{O}}^{2+} + e^{-} + E_{\text{O}_{2}}, \ K_{\text{O}_{2}} &= \frac{[V_{\text{O}}^{2+}]n}{[V_{\text{O}}^{+}]}, \\ E_{\text{O}_{2}} &= 1,4 \ \Im B; \\ \text{Sn}_{i} \to \text{Sn}_{i}^{+} + e^{-} + E_{\text{Sn}_{i}}, \ K_{\text{Sn}_{i}} &= \frac{[\text{Sn}_{i}^{+}]n}{[\text{Sn}_{i}]}, \\ E_{\text{Sn}_{i}} &= 1,8 \ \Im B; \\ V_{\text{Sn}} \to V_{\text{Sn}}^{-} + h^{+} + E_{\text{Sn}}, \ K_{\text{Sn}} &= \frac{[V_{\text{Sn}}^{-}]p}{[V_{\text{Sn}}]}, \\ E_{\text{Sn}} &= 2,1 \ \Im B; \\ n + V_{\text{Sn}}^{-} &= p + [V_{\text{O}}^{+}] + 2[V_{\text{O}}^{2+}] + [\text{Sn}_{i}^{+}]; \\ \Delta &= [V_{\text{O}}] + [V_{\text{O}}^{+}] + [V_{\text{O}}^{2+}] - \\ - 2([V_{\text{Sn}}] + [V_{\text{Sn}}^{-}] - [\text{Sn}_{i}] - [\text{Sn}_{i}^{+}]), \end{split}$$

где e^- электрон в зоне проводимости; h^+ — дырка в валентной зоне; K_i — константы равновесия соответствующих реакций; ΔH — энтальпии соответствующих реакций; E —энергии образования соответствующих дефектов; $V_{\rm Sn}$ — вакансии в под-



Рис. 1. Диаграмма равновесия собственных точечных дефектов в диоксиде олова при 1223 К

решетке олова; O_O — атом кислорода в решетке кислорода; Sn_{Sn} — атом олова в подрешетке олова; V_i — междоузлие; Sn_i — атом олова в междоузлии; V_O — вакансия в подрешетке кислорода; V_O^+ — ионизированная вакансия в подрешетке кислорода; V_O^{2+} — двукратно ионизированная вакансия в подрешетке кислорода; Sn_i^+ — ионизированный атом олова, находящийся в междоузлии; V_{Sn}^- — ионизированная вакансия в подрешетке олова; [] — концентрации соответствующих дефектов; Δ — отклонение от стехиометрии.

Оценим перераспределение собственных точечных дефектов структуры от температуры и времени обработки. Для этого примем ряд допущений:

 концентрация носителей заряда в диоксиде олова в отсутствие легирования полностью определяется разностью донорного и акцепторного типа дефектов:

 $n = N_D(x, T) - N_A(x, T)$ для *n*-типа;

• концентрации дефектов донорного и акцепторного $N_D(x, T)$ и $N_A(x, T)$ зависят от температуры процесса T и состава твердого раствора по x; концентрация точечных дефектов обоих типов на границе раздела фаз соответствует равновесным значениям $N_D^{=}(x, T)$ и $N_A^{=}(x, T)$. Например, в хорошо изученных материалах $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$ для границы области гомогенности со стороны металла [7]:

$$N_{D}(x,T)|_{z=z_{0}} = N_{D}^{=}(x, T) = N_{D_{0}} \exp\left[-\frac{\Delta E_{D}(x)}{kT}\right];$$
$$N_{A}(x,T)|_{z=z_{0}} = N_{A}^{=}(x, T) = N_{A_{0}} \exp\left[-\frac{\Delta E_{A}(x)}{kT}\right],$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; N_{D_0} , N_{A_0} — множители, не зависящие от температуры; $\Delta E_D(x)$, $\Delta E_A(x)$ — энергии активации.

Расчет для диоксида олова показывает, что для нелегированного диоксида олова во всей области гомогенности преобладают только точечные дефекты донорного типа, т. е. SnO₂ обладает только электронным типом проводимости [8]. Состояние, близкое к компенсации, наблюдается при парциальном давлении кислорода ~1 атм и при температуре ~1000 К.

Концентрация дефектов в диапазоне температур определится из уравнения

$$N_D^{=} = n = N \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT}\right),\tag{2}$$

где *E*_{def} — энергия образования дефекта.

В уравнении (2) в качестве предэкспоненциального множителя находится концентрация узлов в диоксиде олова. Для поликристаллического материала этот параметр определяется плотностью вещества ρ_0 , молярной массой M и вычисляется из уравнения

$$n = \frac{\rho_0 N_{\rm A}}{M},\tag{3}$$

где ρ_0 — плотность монокристаллического диоксида олова; M — молярная масса диоксида олова; N_A — число Авогадро.

Однако для случая выращивания газочувствительных пленок с помощью золь-гель-технологии [9, 10] уравнение (3) неприменимо ввиду фрактальной организации кластеров диоксида олова (рис. 2, см. четвертую сторону обложки) [11].

Плотность фрактального агрегата определяется из соотношения [12]

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D},\tag{4}$$

где ρ — плотность фрактального агрегата; R — радиус кластера; r_0 — радиус молекулы гидроксида олова, осаждаемой из раствора (Sn(OH₂, Sn(OH)₄); D — фрактальная размерность кластера. Для агрегата Виттена—Сендера (рис. 3, *a*) D = 2,5. Тогда с учетом формул (2)—(4) получим концентрацию ионизованных дефектов кислорода в кластере в зависимости от температуры и его размера:

$$n = \frac{\rho_0 N_A}{M} \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_O}{kT}\right) \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D}, \quad (5)$$

где $E_{\rm O}$ — энергия ионизации вакансии кислорода. Для кластеров размером 50, 200 и 600 нм в диапазоне температур 1000...1300 К результаты расчета по формуле (5) представлены на рис. 3.

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2013 -



Рис. 3. Расчет концентрации ионизованных вакансий кислорода в кластерах диоксида олова различных размеров

Таким образом, показана необходимость учета собственных дефектов при создании газочувствительных структур как в объемных и плечных исполнениях, так и в виде наноструктурированных систем. В последнем случае особо важна роль дефектов межзеренных барьеров [13].

Список литературы

1. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Энергосберегающий газовый сенсор с наноструктурированным поверхностным рельефом // Сб. статей Международной научнопрактической конф. "Разработка и внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий и устройств", Пенза, 15—16 апреля 2010. С. 35—38;

2. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах: учеб. пособие. СПб.: СПбГЭТУ, 1998. 56 с. 3. Андреев Ю. П., Даринский Б. М., Мошников В. А., Сайко Д. С., Ярославцев Н. П. Внутреннее трение при изменении формы малых включений // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. Вып. 6. С. 644—646. 4. Андреев Ю. Н., Бестаев М. В., Димитров Д. Ц., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Ярославцев П. П. Методика ис-

4. Андреев Ю. Н., Бестаев М. В., Димитров Д. Ц., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Ярославцев П. П. Методика исследований субмикровыделений в поликристаллических материалах методом внутреннего трения // Физика и техника полупроводников, 1997. Т. 31. № 7. С. 841–843.

5. Александрова О. Л., Максимов А. М., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение // Под ред. В. А. Мошникова. СПб.: Технолит, 2008. 240 с. 6. Dimitrov D. Tz., Lutskaya O. E., Moshnikov V. A. The

6. Dimitrov D. Tz., Lutskaya O. E., Moshnikov V. A. The control of defect in the gas-sensitive tin dioxide layers // Electron Technology. 2000. Vol. 33, N 1/2. P. 61–65. 7. Александрова О. А., Камчатка М. И., Миропольский М. С.

7. Александрова О. А., Камчатка М. И., Миропольский М. С. Исследование толщины эпитаксиальных слоев Pb—Sn—Te, выращенных из жидкой фазы // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 1. С. 60—64. 8. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особен-

8. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особенности низкотемпературной самоорганизации золей на основе двухкомпонентных систем на основе SiO₂—SnO₂ // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11. С. 27–30.

9. Аверин И. Л., Мошников В. А., Проиин И. А. Особенности созревания и спинодального распада самоорганизующихся фрактальных систем // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 5. С. 29—33;

10. Грачева И. Е., Мошников В. А., Пронин И. А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2 (9). С. 46—54. 11. Аверин И. А., Карпова С. С., Никулин А. С., Мошни-

11. Аверин И. А., Карпова С. С., Никулин А. С., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 23—25. 12. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особен-

12. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Особенности низкотемпературной самоорганизации золей на основе двухкомпонентных систем на основе SiO₂—SnO₂ // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11. С. 21—30.

13. Аверин И. А., Никулин А. С., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Чувствительный элемент газового сенсора с нанострукутрированным поверхностным рельефом // Датчики и системы. 2011. № 2. С. 24—27.

УДК 621.315

В. В. Амеличев¹, канд. техн. наук., нач. отдела,

А. Н. Белов², канд. техн. наук, доц. каф.,

Ю. В. Назаркина², аспирант,

В. А. Галперин¹, канд. техн. наук, нач. лаб.,

С. И. Касаткин³, д-р техн. наук, зав. лаб.,

О. С. Колотов⁴, д-р физ.-мат. наук, проф.,

А. М. Муравьёв³, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,

Н. В. Плотникова³, вед. инженер,

П. А. Поляков⁴, д-р физ.-мат. наук, проф.,

Н. Е. Сырьев⁴, канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.,

Ю. П. Шаман¹, мл. науч. сотр.

¹ Научно-производственный комплекс

"Технологический центр" МИЭТ,

e-mail: avv@tcen.ru

² Национальный исследовательский университет "МИЭТ", e-mail: belov@dsd.miee.ru

³ Институт проблем управления

им. В. А. Трапезникова РАН,

e-mail: serkasat@ipu.ru

⁴ Физический факультет МГУ,

e-mail: pa.polyakov@phvsics.msu.ru

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ СВОЙСТВА НАНООБЪЕКТОВ С ФЕРРОМАГНИТНЫМ МАТЕРИАЛОМ

Поступила в редакцию 22.06.2012

Рассмотрены полученные результаты исследования высокочастотных свойств нанообъектов, представляющих собой анизотропные металлические многослойные наноструктуры, нанотрубки, заполненные железом, и наностолбики, вытравленные в пленке Al₂O₃ и наполненные ферромагнитным материалом.

Ключевые слова: высокочастотные свойства, многослойная наноструктура, нанотрубка, наностолбик, пленка, ферромагнитный материал

Введение

Одной из перспективных тенденций развития магнитной спинтроники является разработка субмикрометровых высокочастотных магнитных наноэлементов. Из наиболее интересных нанообъектов как в фундаментальном, так и в практическом плане можно выделить магниторезистивные (MP) элементы на основе многослойных металлических наноструктур [1], нанотрубки [2] и наностолбики, вытравленные в пленке Al_2O_3 и наполненные ферромагнитным материалом [3].

В настоящее время в мире выпускаются анизотропные МР преобразователи магнитного поля [1], спин-туннельное МР запоминающее устройство с произвольной выборкой емкостью 4 Мбит [4] и спин-вентильные МР гальванические развязки [5], обладающие высокочастотными свойствами. Создание сенсорных устройств на основе высокочувствительных и быстродействующих датчиков и преобразователей магнитного поля необходимо для ряда перспективных применений. Например, в ряде случаев необходимо контролировать слабые магнитные поля, возникающие в пространстве вокруг как макрообъектов, так и микрообъектов, например, вокруг проводников с током современных микросхем и печатных плат, работающих в широком частотном диапазоне, включая область СВЧ сигналов. Металлические ферромагнитные наноструктуры, сформированные в нанотрубках пленки Al₂O₃, очень хорошо подходят для создания свехминиатюрных, высокочувствительных и высокоскоростных датчиков и преобразователей магнитного поля. Входящие в их состав чувствительные элементы на основе металлических ферромагнитных наноструктур обладают рядом уникальных характеристик.

Проведенные теоретические исследования [6] показали, что для подобных наноэлементов верхняя граница частотного диапазона составляет единицы гигагерц, а форма частотной характеристики может меняться в зависимости от топологии МР полоски, являющейся магниточувствительным наноэлементом. Обнаружено излучение в терагерцовом диапазоне в магнитных переходах, зависящее от электрических и магнитных параметров [7]. Исследование вы-

сокочастотных свойств проводилось с помощью установки ферромагнитного резонанса и импульсного перемагничивания магнитных пленок.

Металлические ферромагнитные наноструктуры

Основой анизотропных МР (АМР) элементов являются многослойные металлические ферромагнитные Ті (5 нм) — FeNiCo (25 нм) — Ті (5 нм) и Ті (5 нм) — FeNiCo (12 нм) — Ті (5 нм) — FeNiCo (12 нм) — Ті (5 нм) наноструктуры с осью легкого намагничивания (ОЛН) ферромагнитных пленок в плоскости пленки. Внешние слои титана или тантала выполняют защитную роль, внутренний слой титана является разделительным слоем, устраняющим обменное взаимодействие между соседними ферромагнитными пленками. Для AMP элементов с повышенной чувствительностью используются ферромагнитные пленки FeNiCo₆ с полем магнитной анизотропии $H_K = 8...10$ Э, а для элементов с расширенным рабочим диапазоном — пленки FeNiCo₂₀ с $H_K = 15...20$ Э. Формируются AMP наноструктуры методами вакуумного напыления.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) снимались на электронном парамагнитном резонансном (ЭПР) спектрометре на частоте f = 9,3 ГГц. Сняты зависимости резонансного поля и ширины линии спектра от ориентации магнитного поля H относительно плоскости пленки.

Наблюдаются интенсивные и узкие линии, что говорит об однородности пленки (рис. 1). Резонансное поле, соответствующее максимальному сигналу с наноструктуры, при ориентации поля перпендикулярно плоскости пленки равно 14 500 Э, при параллельной ориентации поля — 800 Э. Ширина линии спектра ΔH меняется от 30 Э (при перпендикулярной ориентации поля H относительно плоскости пленки, угол $\alpha = 0$) до 300 Э (при угле $\alpha = 10^{\circ}$) (рис. 2). Следует отметить, что ширина линий спектров при параллельной и перпендикулярной ориентациях пленки относительно поля H равны.

Были проведены исследования импульсного перемагничивания пленок FeNiCo, которые показали следующее:

1. Пленки FeNiCo — однородные. Об этом свидетельствует точность, с которой определяется направление ОЛН. При определении этой оси использовался метод, ранее разработанный для контроля пермаллоевых пленок с одноосной анизотропией в их плоскости:

 при совмещении ОЛН с направлением импульсного перемагничивающего поля H_p сигнал приобретает максимальную длительность;



Рис. 1. ФМР спектр угловой зависимости резонансного поля FeNiCo-пленок



Рис. 2. ФМР спектр угловой зависимости ширины линий спектра FeNiCo-пленок

 далее, при включении поперечного магнитного поля H_⊥ (~3...6 Э), перпендикулярного ОЛН, сигнал укорачивается. Если ОЛН и поле H_p коллинеарны, то при изменении направления поля H_⊥ форма и длительность сигнала не изменяются. Если же пленка неоднородна, то такого состояния достигнуть невозможно. В рассматриваемых же пленках это состояние и, следовательно, необходимая ориентация достигается легко и быстро.

2. При перемагничивании пленки вдоль ОЛН зарегистрирован сигнал только при такой амплитуде перемагничивающего поля, при которой время перемагничивания τ достаточно мало, а амплитуда сигнала превышает амплитуду помехи. На рис. 3 представлен сигнал, полученный для следующего режима: исходное состояние насыщения достигается с помощью постоянного магнитного поля, прикладываемого вдоль ОЛН; исследуемый процесс вызывается наложением прямоугольного импульса с длительностью фронта ≈2 нс, также направленного вдоль ОЛН, но только в сторону, противоположную исходному направлению намагниченности М. Видно, что длительность переходного процесса в этом режиме близка к 3,7 нс. Опыт исследования пермаллоевых пленок свидетельствует о том, что перемагничивание данных пленок осуществляется механизмом "истинного" разностороннего вращения.



Рис. 3. 180-градусное перемагничивание Fe₁₅Ni₆₅Co₂₀-пленки

В настоящее время разрабатывается методика возбуждения, регистрации и исследования свободных колебаний намагниченности. Как следует из литературных данных, в пермаллоевых пленках с размерами ~10 мкм и толщиной ~20...50 нм наблюдаются свободные колебания на частотах ~8 ГГц, а в пленках ферритов-гранатов — на частотах свыше 20 ГГц. Схожие параметры пленок состава Fe₁₅Ni₆₅Co₂₀ позволяют предположить, что свободные колебания в них также должны иметь подобный диапазон частот.

Согласно полученным экспериментальным результатам частота колебаний намагниченности при внешнем постоянном поле *H* = 800 Э со-

ставляет 9,3 ГГц. Таким образом, согласно формуле Кителя [9]

$$\omega = \gamma [H(H + 4\pi M)]^{1/2},$$
(1)

где ω — циклическая частота; γ — гиромагнитное отношение.

В отсутствие внешнего магнитного поля частота будет определяться полем плоскостной анизотропии ($H = H_K$). Так как для данных образцов $H_K = 20$ Э, а M = 1100 Гс, то частота уменьшится приблизительно в $\sqrt{40}$ раз и составит порядка 1,5 ГГц.

Анализ ФМР спектров, полученных на структурированных пленках Со и Ni, в пористом оксиде алюминия

В пористом оксиде алюминия синтезировали нитевидные нанокристаллы магнитных материалов: кобальта, никеля, железа [8]. Сначала выращивали слой пористого оксида алюминия электрохимическим окислением алюминиевых фольг в водном растворе щавелевой кислоты концентрации 40 г/л. Для получения качественных слоев оксида алюминия анодирование проводили в две стадии. Первый слой пористого оксида алюминия стравливали в водном растворе смеси хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты при температуре 70 °C, после чего окисление проводили снова. После 30 мин анодирования плотность тока дискретно уменьшали до 5, 2,5, 1,2, 0,6 мА/см² с интервалом в 5 мин соответственно, тем самым уменьшая толщину барьерного слоя до 10 нм.

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали морфологию образца. Отмечено, что исследованные металлы были нанесены исключительно внутри области поры (рис. 4). Был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (рис. 5). Результаты подтверждают наличие нанонитей исследуемых металлов, а также демонстрируют, что металл заполнил поры, не осаждаясь при этом на поверхности.

Линии ФМР-спектра наблюдаются. Однако слишком большая коэрцитивная сила, обусловлен-

a)

Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности образца (а) и нанонитей металла после удаления оксидной матрицы (б)

ная экранирующим влиянием проводящей подложки, существенно влияет на линии спектра, вследствие чего получаются малоинтенсивные и широкие линии спектра. Частицы имеют цилиндрическую форму и расположены вдоль нормали (см. рис. 4, *a*). Практически все частицы расположены в узкой области у поверхности фольги. На поверхности структуры остались дырки от частиц. По этим точкам можно оценить объемную концентрацию магнитных включений.

Характерной особенностью спектра ФМР Ni и Co в пористом оксиде алюминия является его большая ширина. Это говорит о неоднородности магнитных наночастиц, которые последовательно резонируют в широком диапазоне изменения внешнего магнитного поля Н и образуют широкий 🔿 спектр сложной формы. Характерный 1 вид такого спектра приведен на рис. 5. Учитывая нитевидную структуру магнитных наночастиц из Ni и Co в изучаемых пленочных материалах (см. рис. 4) и их преимущественную ориентацию перпендикулярно плоскости пленки, можно предположить, что наибольшая и наименьшая резонансные частоты будут соответствовать резонансу вытянутого однородно намагниченного цилиндра. В соответствии с формулой



Рис. 5. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (EDX) структуры алюминий — оксид алюминия — никель

Киттеля [9] в случае ориентации внешнего магнитного поля H_{\parallel} вдоль оси цилиндра, для резонансной частоты имеем

$$\omega_{\parallel} = \gamma (H_{\parallel} + 2\pi M), \qquad (2)$$

где γ — гиромагнитное отношение; M — намагниченность насыщения магнитной наночастицы.

При ориентации внешнего магнитного поля H_{\perp} перпендикулярно оси цилиндра резонансная частота ω_{\perp} равна

$$\omega_{\perp} = \gamma [H_{\perp}(H_{\perp} - 2\pi M)]^{1/2}.$$
(3)

Используя формулы (2) и (3) и экспериментальные значения резонансных полей ФМР спектров, пред-



Рис. 6. Зависимость резонансного значения напряженности магнитного поля H_{pes} и ширины линии поглощения ΔH от ориентации плоскости пленки относительно направления внешнего магнитного поля ФМР пленок Ni в пористом оксиде алюминия



Рис. 7. Зависимость резонансного значения напряженности магнитного поля H_{pes} и ширины линии поглощения ΔH от ориентации плоскости пленки относительно направления внешнего магнитного поля ФМР пленок Со в пористом оксиде алюминия

ставленных на рис. 6 и 7, можно оценить намагниченность *М* магнитных наночастиц. В случае параллельной ориентации магнитного поля из (2) получим

$$M = \frac{\mathbf{v}_{\parallel}}{\gamma} - \frac{H_{\parallel}}{2\pi}, \qquad (4)$$

где $v_{\parallel} = \omega_{\parallel}/2\pi$ — частота высокочастотного поля, равная в рассматриваемом случае 9,3 ГГц. Значение резонансного поля при параллельной ориентации поля имеет минимальное возможное значение. Согласно полученному экспериментальному спектру, представленному на рис. 6, оно будет порядка 1200 Э за вычетом полуширины спектра 500 Э, т. е.

$$H_{\parallel} = 500 \ \Im. \tag{5}$$

Подставляя (5) в (4), найдем

$$M = 440 \ \Gamma c, \tag{6}$$

что соответствует табличному значению намагниченности насыщения Ni, равному 448 Гс.

Оценим намагниченность насыщения Ni исходя из значения резонансного поля при перпендикулярной ориентации магнитной наночастицы. Из формулы (3) найдем

$$M = \frac{H_{\perp}}{2\pi} - \frac{\nu_{\parallel}}{\gamma} \frac{\omega_{\parallel}}{H_{\perp}}.$$
 (7)

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 6, следует, что максимальное значение резонансного поля соответствует перпендикулярной ориентации поля относительно оси цилиндра магнитной наночастицы. Это значение будет порядка резонансного значения 3100 Э и плюс полуширина спектра 1000 Э. Тогда из (7) получим

$$M = 240 \ \Gamma c,$$
 (8)

что почти в два раза меньше табличного значения.

В случае наночастиц из Со, инкапсулированных в пористый оксид алюминия, экспериментальный ФМР спектр удалось получить только при ориентации внешнего магнитного поля относительно оси наночастиц, близкой к перпендикулярной (см. рис. 7). В этом случае максимальное значение резонансного поля равно 4000 Э (резонансный пик) плюс полуширина спектра 2200 Э. Тогда из формулы (7) получим

$$M = 716 \ \Gamma c,$$
 (9)

что также приблизительно в два раза меньше табличного значения намагниченности насыщения массивного образца Со.

Принимая во внимание элементарность теоретической модели, не учитывающей взаимодействие наночастиц и наличие отклонений нитевидных наноструктур от идеального вертикального цилиндра, указанное совпадение экспериментальных и теоретических рассмотрений можно считать хорошим.

Наконец, оценим собственную частоту колебаний намагниченности в отсутствие внешнего магнитного поля *H* = 0. Согласно формуле (2) находим: для никеля Ni

$$v = \gamma M = 7,9 \ \Gamma \Gamma \mathfrak{U}, \tag{10}$$

для кобальта Со

$$v = \gamma M = 25 \ \Gamma \Gamma \mathfrak{U}. \tag{11}$$

Нанотрубки с ферромагнитными наночастицами

Исследование магнитных сред на основе массивов углеродных нанотрубок (УНТ) с ферромагнитными наночастицами представляет собой огромный научный и практический интерес [2]. В работе [2] данные УНТ названы магнитно-функционализированными углеродными нанотрубками (МФУНТ). Массивы МФУНТ можно рассматривать как среду, состоящую из магнитных наночастиц в углеродной оболочке [10], которым можно придать цилиндрическую форму, являющуюся наиболее эффективной с точки зрения характеристик магнитных сред, поскольку она обеспечивает анизотропный магнитный отклик [9]. Кроме геометрических преимуществ магнитных наночастиц магнитные среды на основе МФУНТ характеризуются тем, что углеродная оболочка обеспечивает эффективную защиту наночастиц от окисления, деградации и электростатического взаимодействия между ними.

Таким образом, массивы УНТ с инкапсулированными в них магнитными наночастицами являются идеальной средой для создания различных магнитных устройств будущих поколений, начиная от индивидуальных УНТ в сенсорах магнитных сканирующих микроскопов до чувствительных элементов магнитометров, считывающих информацию с магнитных головок, магнитных устройств хранения данных и биомедицинских приложений [11].

Наиболее приемлемым способом получения МФУНТ является метод химического осаждения из парогазовой фазы (ХОПГФ) с инжектируемым источником катализатора роста УНТ, в качестве которого могут быть использованы металлоцены Fe, Ni, Co. Этот метод обеспечивает наиболее воспроизводимые результаты по синтезу массивов УНТ, заполненных магнитными наночастицами.

Для анализа фазового состава синтезированных образцов был проведен рентгеноструктурный анализ массива МФУНТ (рис. 8) с использованием дифрактометра ДРОН-3. Полученная рентгеновская дифрактограмма содержит пики, соответствующие графиту (111) с ромбоэдрической структурой, характерной для УНТ, Fe_3C , α -Fe и Fe_5C_2 . Анализ дифрактограммы указывает на очевидное







Рис. 9. ПЭМ-изображение массивов УНТ

превалирование цементита Fe_3C исходя из сопоставления площадей пиков (с учетом перекрывающихся). Более 90 % наполнителя составляет Fe_3C по отношению к α -Fe и Fe_5C_2 .

Морфология синтезируемых массивов МФУНТ была изучена с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ) (рис. 9) на оборудовании JEM-100CX и Philips XL40 соответственно. Размер УНТ колеблется в пределах от 10 до 100 нм. Высота массива составляет порядка 500 мкм. В каналах и стенках МФУНТ присутствуют темные вкрапления. В соответствии с составом темные вкрапления представляют собой карбиды железа и чистое железо. Кроме УНТ для образца характерны сферические образования размером от 20 до 100 нм, имеющие темное ядро и светлую окантовку снаружи, которые представляют собой частицы, состоящие из железа и/или карбидов железа, капсулированные в графитовую оболочку.

Количественный элементный состав был оценен на энергодисперсионном спектрометре типа AN 10000 в комплексе с РЭМ Stereoscan-360. Результаты измерений представлены в таблице. Представленные числовые данные подтверждают данные о наличии железа в синтезированных массивах УНТ.

Необходимо отметить, что зафиксированное наличие кислорода указывает на возможную сорбцию паров воды массивом УНТ.

На рис. 10 приведен ФМР спектр образца с углеродными нанотрубками при ориентации структуры вдоль внешнего поля.

Резонансный спектр ФМР представляет собой сильно размазанную полосу в диапазоне от

$$H_1 \sim 500$$
 Э до $H_2 \sim 5750$ Э. (12)

Это, по-видимому, соответствует случайной ориентации в плоскости пленок нанотрубок с железом. Поэтому ФМР спектр представляет собой суперпозицию сигналов от групп наночастиц с ориентацией, соответствующей при данном внешнем магнитном поле резонансному условию. Если пред-



Рис. 10. Дифференциальный ФМР спектр массива УНТ (зависимость производной интенсивности поглощения сигнала при резонансе *дI(H)/дH* от значения резонансного поля *H*): *1* — спектр образца, *2* — спектр подложки, *3* — разница спектра образца — спектр подложки

положить, что резонанс происходит на цилиндрических частицах, имеющих случайную ориентацию в плоскости пленки, то резонанс должен происходить в диапазоне полей от H_1 до H_2 . Поле H_1 соответствует параллельной ориентации однородно намагниченного цилиндра относительно внешнего магнитного поля, а H_2 — перпендикулярной ориентации. Используя формулы Киттеля для резонансных полей однородно намагниченного цилиндра, получаем:

$$H_1 = \frac{\omega}{\gamma} - 2\pi M_S, \tag{13}$$

$$H_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + \left(\pi M_S\right)^2} + \pi M_S. \tag{14}$$

Здесь $\omega = 2\pi v$, v — резонансное значение частоты высокочастотного поля в резонаторе, равное 9,3 ГГц; M_S — намагниченность насыщения.

Используя формулы (13) и (14), можно оценить намагниченность насыщения, вытекающую из экспериментальных значений полей (15). Согласно формуле (13) имеем

$$M_{S1} = 490 \ \Gamma c.$$
 (15)

В соответствии с формулой (14)

$$M_{S2} = 610 \ \Gamma c.$$
 (16)

Значения (15) и (16) приблизительно равны, что подтверждает рассматриваемую модель, но существенно отличаются от значения намагниченности чистого железа $M_S = 1710$ Гс.

Возможно, причина этого отличия связана, вопервых, с отличием намагниченности в нанотрубке от массивного образца, во-вторых, с наличием магнитного взаимодействия между отдельными наночастицами. Это приводит к тому, что эффективное значение намагниченности уменьшается прибли-

	Количественный	элементный	состав	массива	Уł	ΗT
--	----------------	------------	--------	---------	----	----

Элементы	Bec. %	Ат. %
О	1,90	1,60
С	84,51	95,11
Fe	13,59	3,29
Итог	100,00	100,00

зительно пропорционально отношению объема магнитного материала к объему, занимаемому взаимодействующими частицами. Для оценки можно взять отношение удельного объема данного композитного вещества к удельному объему, занимаемому железом. Если указанная причина является определяющей, то согласно полученным данным (4) и (5) удельный объем композитного материала будет больше удельного объема железа в этом веществе в 1710/550 = 3,1 раза.

При отсутствии внешнего магнитного поля собственная частота колебаний намагниченности данного материала при полученном значении эффективной намагниченности рассмотренного наноматериала в соответствии с формулой (13) равна

$$v = \gamma M = 8,6 \ \Gamma \Gamma \mathfrak{U}. \tag{17}$$

Заключение

Рассмотренные результаты исследования высокочастотных свойств нанообъектов, представляющих собой анизотропные металлические многослойные наноструктуры, нанотрубки, заполненные железом, и наностолбики, вытравленные в пленке Al₂O₃ и наполненные ферромагнитным материалом, позволяют сделать следующие выводы.

- Подтвердилась ожидаемое значение верхней границы в 1,5 ГГц частотного диапазона в анизотропных металлических многослойных наноструктурах. Как показывают предварительные исследования, верхнюю границу в данных наноструктурах можно увеличить до десятков гигагерц, используя антиферромагнитный слой, например FeMn пленку.
- Верхняя граница частотного диапазона нанотрубок, заполненных железом, составляет 8,6 ГГц.
 Это позволяет использовать нанотрубки для создания поглощающих покрытий и для создания СВЧ наноэлементов: преобразователей магнитного поля, запоминающих элементов и др. При этом может использоваться планарная технология для МР элементов.
- Верхняя граница частотного диапазона нанопор, вытравленных в пленке Al₂O₃ и наполненных ферромагнитным материалом, составляет 25 ГГц. Это позволяет использовать магнитные наностолбики для создания поглощающих покрытий и СВЧ наноэлементов: преобразователей магнитного поля, запоминающих элементов и др. Отдельно можно сказать про СВЧ генераторы (до терагерцового диапазона) в магнитных наностолбиках на основе спин-вентильных МР наноструктурах и магнитных переходах и возможность создания других типов наноэлементов, работающих на этих частотах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники" на 2008-2015 годы, государственный контракт № 16.426.11.0033. Исследование параметров формируемых структур осуществлялось с помощью измерительных приборов ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр", поддержанном Минобрнауки России.

Список литературы

1. Касаткин С. И., Васильева Н. П., Муравьёв А. М. Спинтронные магниторезистивные элементы и приборы на их основе. М.: Электронинформ, 2005. 168 с.

2. Basaev A. S., Bokhonov B. B., Demidenko O. F., Labunov V. A., Makovetskii G. I., Prudnikova E. L., Reznev A. A., Saurov A. N., Fedosyuk V. M., Fedotova Yu. A., Shulitskii B. G., Yanushkevich K. I. Synthesis and Properties of Magnetically Functionalized Carbon Nanotubes // Nanotechnologies in Russia. 2008. 3. P. 184–190.

3. Vazquez M., Pirota K. P., Navas D. et al. Ordered magnetic nanohole and antidote arrays prepared through replication from anodic alumina template // JMMM. 2008. V. 320. P. 1978–1983.

4. Соколов А., Григорьев В. Магниторезистивная память MRAM — быстродействующие ОЗУ и ПЗУ в одном кристалле // Электронные компоненты. 2007. № 1. С. 88—93.

УДК 538.956

К. А. Брехов, стажер-исследователь, аспирант, e-mail: brekhov ka@mail.ru,

А. В. Кудрявцев, стажер-исследователь, аспирант, Н. А. Ильин, канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр.,

Н. Э. Шерстюк, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **Е. Д. Мишина**, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Московский государственный технический университет МИРЭА

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ΔИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУРАХ BST/NBFO

Поступила в редакцию 19.07.2012

Проведены экспериментальные исследования методом генерации второй оптической гармоники процессов переключения сегнетоэлектрической поляризации в мультислойных структурах (титанат бария стронция)/(феррит висмута, допированный неодимом) с различным числом и толщиной слоев. Электрическое поле прикладывалось в плоскости пленки с помощью планарных электродов. Показано, что в исследуемых структурах присутствует значительная часть непереключаемой поляризации, что объясняется наличием напряжений растяжения/сжатия на границе раздела слоев. Проведены исследования параметров переключения структур в зависимости от длины волны лазерного излучения.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, мультиферроик, мультислои, диэлектрическая поляризация, генерация второй гармоники, эпитаксиальные напряжения 5. Сайт фирмы NVE. URL: www.nve.com

6. Касаткин С. И., Вагин В. В., Поляков О. П., Поляков П. А. Частотные характеристики однослойных анизотропных магниторезистивных наноэлементов // АиТ. 2008. № 10. С. 168—176.

7. Гуляев Ю. В., Зильберман П. Е., Маликов И. В., Михайлов Г. М. и др. Спин-инжекционное терагерцовое излучение в магнитных переходах // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. Вып. 5. С. 289—292.

8. **Belov A. N., Gavrilov S. A., Shevyakov V. I., Redichev E. N.** Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina // Appl. Phys. A. 2011. V. 102. N 1. P. 219–223.

9. Гуревич А. Г. Ферриты на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1960. 407 с.

10. Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. Q., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., Terrones M., Terrones H., Redlich P., Ruhle M., Escudero R., Morales F. Encapsulation, compensation, and substitution of catalyst particles during continuous growth of carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. P. 3363–3365.

11. Басаев А. С., Данилюк А. Л., Андреенко А. В., Лабунов В. А., Прудникова Е. Л., Тагаченков А. М., Янушкевич К. И. Модель магнитной структуры наночастиц цементита, капсулированных в углеродных нанотрубках. Часть 1 // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 5 (94). С. 44–50.

Введение

Мультиферроики представляют собой особый класс веществ, обладающих одновременно двумя типами упорядочения: сегнетоэлектрическим и ферромагнитным. Феррит висмута BiFeO₃ (BFO), благодаря высоким значениям температуры магнитного ($T_N = 643$ K) и электрического ($T_C = 1083$ K) упорядочения, представляет практический интерес как основа для разработки устройств спинтроники, сенсоров и элементов микроэлектромеханических систем [1-3]. Однако практическое применение BFO в значительной степени затрудняется сравнительно низким значением электросопротивления [4]. Как было показано в ряде работ (например, [5, 6]), этот недостаток может быть преодолен замещением ионов висмута ионами марганца, никеля или лантана. Добавление ионов неодима может приводить к росту остаточной поляризации и намагниченности насыщения, а также к уменьшению сегнетоэлектрического коэрцитивного поля и токов утечки [7, 8].

Создание на основе BFO мультислойных структур является одним из перспективных способов улучшения его функциональных свойств за счет влияния эпитаксиальных напряжений на границе слоев [7, 9, 10].

В данной работе представлены результаты исследования методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) процессов переключения в мультислойных структурах BST/NBFO (титаната бариястронция/феррит висмута, допированный неодимом) с различной толщиной и числом слоев.

Образцы мультислойных структур, содержащих чередующиеся наноразмерные слои сегнетоэлек-

Поромотр	Номер образца			
Параметр	1	2	3	4
Толщина слоя, нм Число слоев	3 34	6 20	13 11	20 5

трического ($Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$) и мультиферроидного ($Nd_{0,02}$: BiFeO₃) материалов были изготовлены методом высокочастотного распыления стехиометрических мишеней на подложках MgO [11]. Стехиометрические мишени распылялись при повышенных давлениях кислорода (~133,3 Па) и высокой удельной ВЧ мощности (70...100 BT/см²), подводимой к распыляемой мишени. Распыление происходило не в условиях уменьшения неравновесного состояния ионноплазменной системы, а наоборот — еще большем ее усилении до появления эффектов самоорганизации. В результате такого распыления получаются гетероэпитаксиальные пленки высокого качества [11].

С помощью указанной методики была изготовлена серия образцов, отличающихся друг от друга толщиной и числом слоев. Для обеспечения гетероэпитаксиального роста первым на подложку наносился слой BST (титанат бария-стронция). Основные параметры структуры полученных образцов приведены в таблице.

В работе [7] было показано, что влияние BST на систему пленки NBFO проявляется в изменении ориентации пленки NBFO относительно кристаллографических направлений оксида магния по сравнению с осаждением на подложку без подслоя BST. Для таких пленок независимо от толщины монокристаллического подслоя BST наблюдается параллельная ориентация осей пленки NBFO и подложки MgO в плоскости срастания [7].

Для измерения диэлектрических характеристик на поверхности гетероструктуры методом фотолитографии формировалась планарная система электродов с зазором 20 мкм для образцов 1,2 и 2 мкм для образцов 3,4. Напряженность электрического поля в зазоре составляла порядка (10⁶...10⁷) В/м, сопротивление структуры — около 10 МОм.

Методика проведения экспериментальных исследований методом ГВГ подробно изложена, например, в работах [11, 12]. Схематическое изображение структуры образцов приведено на рис. 1, *a*, где ω — частота падающего на образец излучения, а 2 ω — генерация исследуемой структурой излучения с удвоенной частотой (ГВГ).

Для проведения экспериментальных исследований свойств мультиферроидных тонких пленок методом генерации второй оптической гармоники (ВГ) использовалось излучение перестраиваемого лазера на кристалле сапфира, допированного ионами титана (ООО "Авеста-Проект", Россия) с длительностью импульса ~100 фс, средней мощностью излучения до 0,5 Вт, частотой повторений ~82 МГц в диапазоне длин волн излучения 750...800 нм. Измерения проводились в геометрии "на просвет", коэффициент пропускания исследуемых структур в области используемых длин волн составляет 0,8...0,85. Для регистрации сигнала ВГ использовалась система, состоящая из фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), усилителя и счетчика фотонов (Stanford Research). Приложение электрического поля осуществлялось в статическом режиме при скачкообразном изменении поля с шагом 0,5 В.

На рис. 1, δ представлены зависимости интенсивности ВГ от приложенного напряжения (петли нелинейно-оптического гистерезиса), полученные для образцов 3, 4 с толщиной слоя 13 и 20 нм соответственно. Как демонстрировалось ранее [11], для данных толщин характерно наличие сравнительно широкой петли нелинейно-оптического гистерезиса при приложении переменного напряжения малой (порядка 1 мГц) частоты. Аналогичные исследования, проведенные отдельно для эпитаксиальных пленок ВST и NBFO, показали [11, 13], что при одинаковых параметрах внешнего электрического поля зависимости интенсивности ВГ от напряжения для пленки BST носят существенно более симметричный характер, чем аналогичные за-



Рис. 1. Схематическое изображение структуры образцов и схема эксперимента (a); зависимости интенсивности ВГ от приложенного напряжения (петли нелинейно-оптического гистерезиса), полученные для образцов 3—4 с толщиной слоя 13 и 20 нм соответственно (δ)



Рис. 2. Зависимости интенсивности ВГ от напряжения, приложенного с амплитудой 35 В для образцов 1 (толщина слоя 3 нм) и 2 (толщина слоя 6 нм) (a); зависимость интенсивности ВГ от напряжения, приложенного с амплитудой 50 В (кривая 1) и 35 В (кривая 2) для образца 2 (толщина слоя 6 нм) (δ)

висимости для эпитаксиальных пленок NBFO на тех же подложках. Анализируя полученные зависимости, можно предполагать, что свойства мультислойной структуры с толщиной слоя в несколько десятков нанометров в основном определяются свойствами верхнего слоя (BST).

При уменьшении толщины слоя в структуре наблюдается усиление асимметрии, которая достигает наибольшего значения для структур с толщиной слоя 3 нм (рис. 2, *a*). Это можно объяснить тем, что с уменьшением толщины слоя в структуре возрастает относительный вклад границы раздела слоев в формирование нелинейно-оптического отклика, обусловленный наличием в данной области механических напряжений.

Полученные результаты могут быть аппроксимированы в соответствии с [11] соотношением

$$I^{2\omega}(E) = \left(E_{bg}^{2\omega}\right)^2 (P_0 + \alpha U)^2 \tag{1}$$

где $I^{2\omega}$ — интенсивность ВГ; $E_{bg}^{2\omega}$ — некогерентная составляющая независящей от внешнего поля (непе-

реключаемой) части поля ВГ [11]; U — напряжение, прикладываемое к образцу; P_0 и α — константы. Вместе с тем, когерентная часть интенсивности ГВГ в дипольном приближении может быть выражена как

$$I^{2\omega} = (f_{2\omega}\chi^{(2)}f_{\omega}E_{\omega}f_{\omega}E_{\omega})^2, \qquad (2)$$

где $\chi^{(2)}$ — компонента восприимчивости второго порядка; E_{ω} — компоненты электрического поля падающего лазерного изучения; $f_{\omega}, f_{2\omega}$ — факторы Френеля.

Для сегнетоэлектриков

$$\chi^{(2)} = \chi^{(0)} P_0 = \chi^{(0)} (\varepsilon - 1) \frac{U}{d}, \qquad (3)$$

где $\chi^{(0)}$ — коэффициент пропорциональности между нелинейной восприимчивостью и поляризацией согласно [13]; ε — диэлектрическая проницаемость; d — расстояние между электродами.

Из соотношений (1)-(3) можно получить:

$$\alpha = \frac{\chi^{(0)}(\varepsilon - 1)}{d} (f_{\omega} E_{\omega} f_{\omega} E_{\omega}).$$
(4)

С учетом расстояния между электродами и напряженности электрического поля в зазоре можно вывести соотношение для оценки величины (в относительных единицах):

$$\alpha = \chi^{(0)}(\varepsilon - 1). \tag{5}$$

При увеличении амплитуды приложенного напряжения до 65 В происходит рост вклада зависящей от поля (переключаемой) сегнетоэлектрической поляризации и, как следствие, увеличение сигнала ВГ (рис. 2, δ). На основании полученных зависимостей можно провести качественную оценку напряженности коэрцитивного поля, которая составляет 1,25 · 10⁵ В/см.

Зависимости параметров аппроксимации P_0 и α от толщины слоя приведены на рис. 3. Заметно, что при уменьшении толщины слоя величина непереключаемой поляризации возрастает более чем в 20 раз, а параметр аппроксимации α (а следовательно, и связанная с ним диэлектрическая проницаемость структуры) уменьшается более чем в 5 раз.

Следует отметить, что в силу того, что подложка образцов представляет собой скол, свойства структуры могут быть различны в разных точках зазора. В частности, в исследуемых структурах могут возникать утечки, связанные с локальными свойствами электрода.

Для образцов 1—2 были проведены исследования методом нелинейно-оптической микроскопии пространственного распределения сегнетоэлектрической поляризации в зазоре между электродами. Подробно методика исследований представлена в работе [14]. Как следует из рис. 4 (см. четвер-



Рис. 3. Зависимости параметров аппроксимации P_0 (верхняя панель) и α (нижняя панель) от толщины слоя

тую сторону обложки), при приложении к электродам напряжения противоположных знаков с амплитудой 55 В наблюдающаяся асимметрия нелинейно-оптического отклика во всей исследованной области также свидетельствует о существовании в структуре значительной части непереключаемой поляризации. Полученные результаты качественно совпадают с данными, приведенными на рис. 2.

Таким образом, показано, что при уменьшении толщины эпитаксиального слоя в мультислойных структурах сегнетоэлектрик/мультиферроик возрастает доля непереключаемой, не зависящей от поля сегнетоэлектрической поляризации. По сравнению с аналогичными зависимостями, полученными для монокристаллических пленок BST и BFO, данные структуры демонстрируют существенно большую степень асимметрии. Это может объясняться тем, что при уменьшении толщины слоя возрастает вклад непереключаемой поляризации, возникающей вследствие напряжений растяжения/сжатия на границе раздела слоев. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием "УНО "Электроника"".

Список литературы

1. **Catalan G., Scott J. F.** Physics and Application of Bismuth ferrite // Adv. Mater. 21. 2009. P. 1–23.

2. Spaldin N. A., Sheong S. W., Ramesh R. Multiferroics: Past, present and future // Physics Today, October 2010.

3. Murari N. M., Kumar A., Thomas R., and Katyar R. S. Reduced leakage current in chemical solution deposited multiferroic $BiFeO_3/Ba_{0,25}Sr_{0,75}TiO_3$ hetero structured thin films on platinized silicon substrates // Appl. Phys. Lett., 2008. N 92. P. 132904.

4. Wang Y. P., Zhou L., Zhang M. F., Chen X. Y., Liu J. M., and Liu Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering // Appl. Phys. Lett. 2004. N 84. P. 1731.

5. Singh S. K., Ishiwara H., Sato K., and Maruyama K. Microstructure and frequency dependent electrical properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films // J. Appl. Phys. 2007. N 102. P. 094109.

6. **Huang F. and Liu X.** Temperature-dependent leakage mechanisms of Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ thin film capacitors // Allp. Phys. Lett. 2007. N 91, P. 072911.

7. Головко Ю. И., Мухортов В. М., Бунина О. А., Захарченко И. Н., Анохин А. С., Широков В. Б., Юзюк Ю. И. Структура и динамика решетки гетероструктур на основе феррита висмута и титаната бария-стронция на подложке оксида магния // ФТТ. 2010. 52, 7, 1336. 8. Yuan G. L., Or S. W., Chan H. L. W., Liu Z. G. Reduced

 Yuan G. L., Or S. W., Chan H. L. W., Liu Z. G. Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0,175}FeO₃ thin film // J. Appl. Phys. 2007. N 101. P. 024106.
 Мухортов В. М., Головко Ю. И., Юзюк Ю. И. Гетеро-

9. Мухортов В. М., Головко Ю. И., Юзюк Ю. И. Гетероэпитаксиальные пленки мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом // УФН. 2009. № 179. С. 909.

10. Мухортов В. М., Толмачев Г. Н., Головко Ю. И., Мащенко А. И. Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 87—91.

11. Шерстюк Н. Э., Ильин Н. А., Семин С. В., Мишина Е. Д., Мухортов В. М. Исследование сегнетоэлектрических свойств пленок феррита висмута методом генерации второй оптической гармоники // ФТТ. 2009. Т. 51, 1284.

12. Mishina E. D., Sherstyuk N. E., Stadnichuk V. I., Sigov A. S., Mukhorotov V. M., Golovko Yu. I., Etteger A. van. Rasing Th. Nonlinear-optical probing of nanosecond ferroelectric switching // Appl. Phys. Lett. 2003. N 83. P. 2402—2404. 13. Сигов А. С., Мишина Е. Д., Мухортов В. М. Тонкие

13. Сигов А. С., Мишина Е. Д., Мухортов В. М. Тонкие сегнетоэлектрические пленки: получение и перспективы интеграции // ΦΤΤ. 2010. 52, 4. 709. 14. Dolino G., Lajzerowicz J. and Vallade M. Second-

14. Dolino G., Lajzerowicz J. and Vallade M. Second-Harmonic Light Scattering by Domains In Ferroelectric Triglycine Sulfate // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 6. 15. Мишина Е. Д., Семин С. В., Швырков К. В., Кудряв-

15. Мишина Е. Д., Семин С. В., Швырков К. В., Кудрявцев А. В., Ильин Н. А., Шерстюк Н. Э., Мухортов В. М. Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов // ФТХ. 2012. Т. 54. Вып. 5. С. 836.

Элементы МНСТ

УДК 621.3.049.77.002.5

В. Н. Васюков, д-р техн. наук, проф., e-mail: vasyukov@edu.nstu.ru; В. П. Драгунов, д-р техн. наук, доц., e-mail: drag@adm.nstu.ru, Д. И. Остертак, канд. техн. наук, доц., e-mail: ostertak@ngs.ru, Новосибирский государственный технический университет

АНАЛИЗ РАБОТЫ МОСТОВОГО МЭМП ПРИ СЛУЧАЙНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Поступила в редакцию 10.05.2012

Представлены результаты анализа работы двухконденсаторного мостового микроэлектромеханического преобразователя (МЭМП) энергии механических колебаний в электрическую энергию в условиях случайных воздействий с учетом взаимного влияния электрических и механических сил. Предлагается методика расчета энергетических характеристик МЭМП при случайном характере возбуждения. Для двух типов источника возбуждения получены оценки мощности, выделяемой в сопротивлении нагрузки.

Ключевые слова: микроэлектромеханический преобразователь, случайное воздействие, многочастотные колебания, переменный конденсатор, спектральный анализ, дискретное преобразование Фурье

Введение

Современные достижения в проектировании микросистем и беспроводных устройств открыли возможность создания целого класса новых устройств — миниатюрных, малопотребляющих, автономных сенсоров и беспроводных сенсорных сетей (БСС). Высокая потребность в устройствах такого рода имеется в биомедицине, охранных комплексах, системах мониторинга окружающей среды, системах контроля состояния зданий и помещений, а также в транспортной и военной инфраструктурах.

Одной из проблем при массовом развертывании БСС является отсутствие автономных необслуживаемых источников электрической энергии для питания узлов БСС, так как прокладка электрических проводов является дорогостоящей и во многих случаях невозможной из-за труднодоступности автономных сенсоров, а традиционные химические источники требуют периодического обслуживания, что также дорого и неудобно.

Использование возобновляемых источников питания, извлекающих энергию из окружающей среды, взамен традиционных батарей и аккумуляторов представляется наиболее подходящей альтернативой. Возникло целое научное направление, посвященное исследованиям в этой области, носящее название "energy harvesting/scavenging", что в переводе с английского означает "сбор энергии" или "энергетическая очистка". Источниками энергии могут быть солнечный свет, потоки жидкостей и газов, перепады давления и температуры, радиоактивное излучение и энергия механических колебаний и вибраций.

Ввиду распространенности и доступности источников механической энергии наиболее подходящим является использование микроэлектромеханических преобразователей (МЭМП) механической энергии в электрическую энергию [1—5]. Принцип действия электростатических МЭМП энергии основан на изменении заряда или напряжения на обкладках переменного конденсатора под воздействием механических колебаний и вибраций.

В подавляющем большинстве работ, посвященных анализу МЭМП энергии, полагают, что имеется один источник детерминированных гармонических механических колебаний. На практике же гармонические колебания почти не встречаются, напротив, колебания, как правило, имеют случайный многочастотный характер [1]. В связи с этим возникает вопрос об оценке мощности, получаемой в условиях воздействия случайных многочастотных колебаний.

В данной статье проводится анализ работы двухконденсаторного мостового МЭМП энергии механических колебаний в электрическую энергию с изменяющейся площадью перекрытия электродов [6, 7] при воздействии случайных многочастотных колебаний с учетом взаимного влияния электрических и механических сил.

Модель

Схематическое изображение конструкции двухконденсаторного МЭМП энергии механических колебаний в электрическую энергию мостового типа, в котором модуляция емкостей конденсаторов осуществляется изменением площади перекрытия электродов, показана на рис. 1, *a*, а его электрическая схема — на рис. 2.



Рис. 1. Схематическое изображение конструкции двухконденсаторного преобразователя с изменением площади перекрытия электродов: *a* — в отсутствие смещения; *б* — при смещении подвижного электрода



гис. 2. Электрическая схема двухконденсаторного преооразователя мостового типа

В данном преобразователе колебания корпуса приводят к смещению подвижного электрода относительно неподвижных (рис. 1, δ), емкости C_1 и C_2 изменяются, изменяя потенциал общей точки φ_1 (рис. 2), что и используется для совершения полезной работы. Модуляция емкостей C_1 и C_2 в данном случае осуществляется изменением площадей перекрытия электродов.

Преимуществом такого преобразователя является отсутствие эффектов схлопывания и электростатического "размягчения", кроме того, нет необходимости в использовании дополнительных переключателей для периодической подзарядки системы [6].

Система уравнений, описывающих поведение данного преобразователя, может быть представлена в виде [6]

$$\begin{cases} C_1 \frac{dV_1}{dt} + V_1 \frac{dC_1}{dt} = C_2 \frac{dV_2}{dt} + V_2 \frac{dC_2}{dt} + \frac{\varphi_1}{R}; \\ m \frac{d^2 x}{dt^2} + B \frac{dx}{dt} + G x - F_{\Im \Pi} = -F(t), \end{cases}$$
(1)

где V_1 и V_2 — падения напряжения на конденсаторах C_1 и C_2 соответственно; R — сопротивление нагрузки; x — смещение подвижного электрода относительно положения равновесия; m — масса подвижного электрода; B — коэффициент силы вязкого трения; G — коэффициент восстанавливающей силы; F(t) — действующая сила; $F_{3Л}$ — латеральная составляющая электростатической силы. Учитывая результаты, приведенные в работах [8—11], для данной конструкции преобразователя при отношении b/d > 50 будем полагать, что в интервале 0,1 < x/b < 0,9 электростатическая сила $F_{\rm ЭЛ}$ при неизменном напряжении не изменяется, а емкости конденсаторов C_1 и C_2 могут быть найдены с помощью формулы емкости идеального плоского конденсатора:

$$C_1 = C_0(1 - z), \ C_2 = C_0(1 + z), \ C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon ab/d,$$

где a — длина электрода; 2b — ширина неподвижного электрода; d — межэлектродный зазор; z = x/b — относительное смещение электродов. Расчеты [8—11] показывают, что максимальная погрешность при этом не превысит 5 %.

С учетом того, что $V_1 = V_0 - \varphi_1$ и $V_2 = V_0 + \varphi_1$, систему уравнений (1) можно преобразовать к виду

$$\begin{cases} \frac{d\varphi_{1}}{dt} = -\frac{\varphi_{1}}{2RC_{0}} - V_{0}\frac{dz}{dt}; \\ mb\frac{d^{2}z}{dt^{2}} + Bb\frac{dz}{dt} + Gbx - \frac{2C_{0}}{b}V_{0}\varphi_{1} = -F(t). \end{cases}$$
(2)

Анализ системы (2) показал [6—8], что при изменении вынуждающей силы по гармоническому закону $mA_0\omega^2\sin(\omega t)$ (здесь A_0 — амплитуда колебаний основания преобразователя; ω — циклическая частота колебаний основания преобразователя) смещение подвижного электрода данного МЭМП в установившемся режиме также подчиняется гармоническому закону

$$z = z_0 \sin(\omega t + \psi), \tag{3}$$

а напряжение на резисторе *R* определяется выражением

$$\rho_{\rm VCT}(t) = V_0 z_0 \sin\phi \sin(\omega t + \psi + \phi), \qquad (4)$$

где $\phi = -\arctan(\omega/\omega_c), \ \omega_c = 1/(2RC_0);$

$$z_{0} - \frac{z_{0} - \frac{1}{G_{3\phi\phi}b}}{\sqrt{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{0}}\right)^{2}\right]^{2} + 4\xi_{3\phi\phi}^{2}\left(\frac{\omega}{\omega_{0}}\right)^{2}};(5)}$$

$$\psi = -\arctan\left[\frac{2\xi_{3\phi\phi}}{\left(\frac{\omega_{0}}{\omega_{0}}\right)^{2}}\right],$$

 $\omega_{0 \to \phi \phi} = \sqrt{G_{\to \phi \phi}/m}$ — частота собственных колебаний системы при наличии электрического поля; $\xi_{
m эф\phi}=0,5B_{
m э\phi\phi}/\sqrt{G_{
m э\phi\phi}/m}$ — коэффициент затухания;

$$B_{\mathrm{heph}} = B + 2 \frac{C_0}{\omega} \left(\frac{V_0}{b}\right)^2 \frac{\omega/\omega_c}{1 + (\omega/\omega_c)^2}; \qquad (6)$$

$$G_{\ni \phi \phi} = G + 2C_0 \left(\frac{V_0}{b}\right)^2 \frac{\left(\omega/\omega_c\right)^2}{1 + \left(\omega/\omega_c\right)^2}.$$
 (7)

Соответствующая системе (2) комплексная частотная характеристика, описывающая преобразование перемещения подвижного электрода в электрическое напряжение, имеет вид

$$K(\omega) = \frac{m\omega^{3/2} \times}{\omega \left(-m\omega^2 + B\omega_c + G + 2C_0(V_0/b)^2\right) +} \rightarrow \frac{\times (V_0/b)}{+i\left(m\omega^2 \omega_c + B\omega^2 - G\omega_c\right)}.$$
(8)

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

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

$$P_{\rm aKT} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \frac{V_0^2 \varphi_{\rm yCT}^2}{R} dt = \frac{V_0^2 z_0^2}{2R \left(1 + \left(\omega_c / \omega\right)^2\right)}.$$
 (9)

Отметим, что согласно (2)-(8) в данной электромеханической системе электрическое поле влияет на смещение подвижного электрода за счет изменения коэффициента силы вязкого трения В и коэффициента восстанавливающей силы G. При этом, в отличие от ранее рассмотренных двухконденсаторных систем [12–14], в данном случае увеличение приложенного напряжения будет приводить к увеличению эффективной жесткости системы и, как следствие, к увеличению резонансной частоты преобразователя. Таким образом, если до приложения электрического напряжения собственная частота колебаний МЭМП была ниже частоты вынуждающей силы, то, подавая напряжение, мы можем настроить параметры системы в резонанс с внешней силой и добиться максимальной амплитуды колебаний.

Анализ работы двухконденсаторного мостового МЭМП при воздействии случайных колебаний

Как уже отмечалось, на практике гармонические механические колебания практически не встречаются, а наиболее распространенными явля-



Рис. 3. Фрагмент реализации перемещения поверхности пола при работе холодильника



Рис. 4. Фрагмент реализации перемещения оконного стекла

ются многочастотные колебания, имеющие случайный характер. На рис. 3 и 4 представлены полученные экспериментально фрагменты реализаций зависимости $\overline{y}(t)$ смещения основания преобразователя от времени для двух ситуаций. В первом случае наблюдалась вибрация пола, вызванная работой бытового холодильника. Во втором — колебания стекла окна, выходящего на оживленную улицу. Обе зависимости представляют собой реализации случайных процессов, которые можно характеризовать спектральными плотностями среднего квадрата соответствующего смещения, распределенными в некоторой полосе частот, зависящей от механизма образования случайного процесса. Характерная особенность работы холодильника в нашем случае проявилась в преобладании в вибрации пола колебаний с частотой порядка 100 Гц (рис. 5). Колебания же оконного стекла имеют характер узкополосного случайного процесса, что может быть объяснено резонансными свойствами стекла, подчеркивающими составляющие определенной полосы



Рис. 5. Оценка спектральной плотности квадрата смещения $\overline{Y}(f)$ пола

частот в составе широкополосного уличного шума. В нашем случае в колебаниях окна (рис. 6) доминируют колебания с частотой примерно 64 Гц.

Заметим, что колебания именно этих (доминирующих) частот должны были бы учитываться при анализе работы МЭМП энергии в предположении, что имеется один источник детерминированных гармонических механических колебаний.

В предположении, что рассматриваемые случайные процессы стационарны в широком смысле,



Рис. 6. Оценка спектральной плотности квадрата смещения $\overline{Y}(f)$ стекла в окне



Рис. 7. Оценка спектральной плотности мощности колебаний $\overline{W}_T(f)$ пола



 $\overline{W}_{T}(f)$ стекла в окне

к ним можно применить известные методы спектрального анализа, в частности, периодограммный метод, основанный на дискретном преобразовании Фурье с усреднением по множеству реализаций [15].

Согласно этому методу были получены оценки $\overline{Y}(f)$ спектральной плотности квадрата смещения, показанные на рис. 5, 6. Соответствующие спектральные плотности мощности механических колебаний $\overline{W}(f)$ приведены на рис. 7 и 8. (Под спектральной плотностью мощности механических колебаний подразумевается распределение по частотной оси средней мощности колебаний тела массой 1 кг, перемещение которого характеризуется спектральной плотностью квадрата смещения $\overline{Y}(f)$.)

Оценки показывают, что средняя мощность колебаний единичной массы в диапазоне частот 0...500 Гц при работе холодильника составляет около 9,2 мВт. Анализ также показывает, что в окрестности доминирующей частоты (100 Гц) в полосе 1 Гц мощность колебаний единичной массы пола при работе холодильника составляет всего около 0,16 мВт.

Аналогичные оценки, проведенные для окна, показывают, что средняя мощность колебаний оконного стекла, приведенная к массе 1 кг, в диапазоне частот 0...500 Гц составляет только около 0,2 мВт.

При возбуждении преобразователя колебаниями, имеющими случайный характер, спектральная плотность электрической мощности, выделяемой в сопротивлении нагрузки, может быть найдена с использованием выражения

$$W_{\rm BMX}(f) = \bar{W}(f)|K(f)|^2,$$

где |K(f)| — модуль передаточной функции (комплексной частотной характеристики) преобразователя, где $f = \omega/(2\pi)$.

Соответствующие графики спектральной плотности электрической мощности $W_{\text{вых}}(f)$, выделяемой в нагрузке преобразователя при колебаниях пола и окна, приведены на рис. 9 и 10. Параметры



Рис. 9. Оценка спектральной плотности электрической мощности, выделяемой в нагрузке преобразователя при колебаниях пола во время работы холодильника



Рис. 10. Распределение спектральной плотности электрической мощности, выделяемой в нагрузке преобразователя при колебаниях окна, выходящего на оживленную улицу

преобразователя, используемые в расчетах, представлены в таблице. Масса *т* подвижного электрода выбиралась так, чтобы в случае холодильника система максимально эффективно преобразовывала колебания с частотами около 100 Гц, а в случае оконного стекла — около 62 Гц, так как именно на эти частоты приходятся максимумы спектральной плотности квадрата смещения основания преобразователя $|\bar{Y}(f)|^2$ в рассмотренных случаях и именно на эти частоты ориентируются разработчики преобразователей при их проектировании.

Анализ показал, что при преобразовании энергии механических колебаний, вызванных работой холодильника, в электрическую энергию выделяемая в нагрузке средняя мощность в этом случае составит около 0,45 мкВт.

Если бы в электрическую энергию преобразовывалась только энергия колебаний пола, обусловленных работой холодильника, сосредоточенных в окрестности доминирующей частоты (100 Гц) в полосе шириной 1 Гц (мощность колебаний порядка 0,16 мВт на 1 кг массы), то преобразованная электрическая мощность составила бы около 0,4 мкВт. Таким образом, видим, что в этом случае на генерацию почти 90 % электрической мощности идет только около 2 % энергии механических колебаний. То есть в данном случае преобразователь эффективно преобразует в электрическую энергию только энергию механических колебаний, имеющих частоту около 100 Гц, энергия же остальных колебаний преобразуется неэффективно.

Согласно рис. 5 распределение спектральной плотности квадрата смещения $\overline{Y}(f)$ пола по частоте имеет еще один (несколько меньший) максимум в окрестности 200 Гц. Расчеты показывают, что в окрестности частоты 200 Гц в полосе шириной 1 Гц мощность колебаний пола при работе холодильника составляет порядка 0,3 мВт, т. е. почти в два раза больше, чем в окрестности частоты 100 Гц.

Анализ показал, что если спроектировать преобразователь так, чтобы он эффективнее всего преобразовывал энергию механических колеба-

Параметры преобразователя, используемые в расчетах

N⁰	Параметр	Обозначение	Значение
1	Масса подвижного электрода, кг: холодильник	т	$6,08 \cdot 10^{-4}$
2 3	окно, кі Напряжение питания, В Зазор между подвижным и не- подвижными электродами. м	$V_0 \\ d_0$	10^{10} $5 \cdot 10^{-7}$
4	Ширина электрода, м	2 <i>b</i>	$4 \cdot 10^{-5}$
4	Начальная емкость одного конденсатора, пФ	C_0	100
5	Коэффициент силы вязкого трения, кг/с	В	0,02
6	Коэффициент восстанавлива- юшей силы. Н/м	G	240
7	Сопротивление нагрузки, Ом	R	10 ⁶

ний, вызванных работой холодильника, в электрическую энергию в окрестности 200 Гц (например, увеличив коэффициент восстанавливающей силы G до 956 Н/м), то выделяемая в нагрузке средняя мощность составит почти 2 мкВт.

При этом, если бы в электрическую энергию преобразовывалась только энергия колебаний пола, сосредоточенных в окрестности частоты 200 Гц в полосе шириной 1 Гц, то преобразованная электрическая мощность составила бы около 1,5 мкВт. Таким образом, видим, что в этом случае на генерацию почти 75 % электрической мощности идет уже около 3,3 % энергии механических колебаний. То есть в данном случае преобразователь более эффективно преобразует энергию механических колебаний не только из окрестности 200 Гц.

Аналогичные оценки, проведенные для окна, показывают, что средняя электрическая мощность P, выделяемая в сопротивлении нагрузки, составит только около 0,33 мкВт. Если же преобразовывать только ту часть энергии колебаний окна, которая сосредоточена в полосе шириной 1 Гц около частоты 62 Гц, то преобразованная электрическая мощность составила бы около 0,19 мкВт. То есть 57 % электрической энергии в этом случае порождаются при преобразовании примерно 8,5 % полной механической энергии колебаний.

Заключение

Проведен анализ работы двухконденсаторного мостового МЭМП с учетом взаимного влияния электрических и механических сил в условиях случайных воздействий.

Показано, что данный преобразователь эффективно преобразует энергию механических колебаний в электрическую только в узкой полосе частот, энергия же остальных колебаний преобразуется неэффективно.

Установлено, что даже при квазигармоническом характере механических колебаний учет распределения их мощности в полосе частот существенно повышает точность расчета электрических характеристик МЭМП.

Следует также отметить, что при проектировании надо учитывать, что спектральные характеристики входного воздействия зависят от ряда условий: температуры, влажности, наличия осадков, конструкции (холодильника, окна и т. п.), времени суток (в случае уличного шума).

Кроме того, выполненные исследования позволяют сделать вывод, что анализ работы МЭМП в условиях чисто гармонического возбуждения, повидимому, возможен только на этапе предварительного проектирования. Оптимизацию же конструкции необходимо проводить, учитывая случайный характер колебаний и реальное частотное распределение мощности входного воздействия (механических колебаний).

Список литературы

1. Roundy S., Wright P. K., Rabaey J. A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes // Computer Communications. 2003. Vol. 26. P. 1131–1144.

2. Mitcheson P. D., Yeatman E. M., Rao G. K., Holmes A. S., Green T. C. Energy Harvesting From Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices // Proceedings of the IEEE. 2008. Vol. 96. N 9. P. 1457–1486. 3. Beeby S. P., Tudor M. J., White N. M. Energy harvesting

3. **Beeby S. P., Tudor M. J., White N. M.** Energy harvesting vibration sources for microsystems applications // Meas. Sci. Technol. 2006. Vol. 17. P. 175–195.

4. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Микроэлектромеханические преобразователи // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 2. С. 120—135. 5. Драгунов В. П., Доржиев В. Ю. МЭМП рекуператоры без разрыва цепи, содержащей индуктивный элемент // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. 2011. Т. 17. № 2. С. 92—101.

6. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Взаимосвязь электромеханических параметров МЭМП мостового типа // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. 2009. Т. 12. № 1. С. 88—98.

7. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Двухконденсаторный микроэлектромеханический преобразователь мостового типа // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. 2010. Т. 14. № 1. С. 93—102.

8. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Анализ электромеханических процессов в МЭМП с изменяющейся площадью перекрытия электродов // Научный вестник НГТУ. 2009. Т. 35. № 2. С. 115—127.

9. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Расчет латеральной составляющей электростатической силы в МЭМС // Научный вестник НГТУ. 2009. Т. 34. № 1. С. 229—233.

10. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Электростатические взаимодействия в МЭМС с плоскопараллельными электродами. Часть І. Расчет емкостей // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 7. С. 37—41.

11. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Электростатические взаимодействия в МЭМС с плоскопараллельными электродами. Часть II. Расчет электростатических сил // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 8. С. 40—47.

12. Драгунов В. П. Микромеханический электростатический преобразователь // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. 2007. Т. 8. № 1. С. 56–66. 13. Драгунов В. П., Косцов Э. Г. МЭМ электростатиче-

13. Драгунов В. П., Косцов Э. Г. МЭМ электростатический генератор энергии // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 11. С. 47—52.

14. Васюков В. Н., Драгунов В. П., Остертак Д. И. Анализ МЭМ преобразователя в условиях воздействия случайных многочастотных колебаний // Научный вестник НГТУ. 2012. Т. 46. № 1. С. 157—163.

15. Марпл С. Л., мл. Цифровой спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1990. 584 с.

УДК 004:658.51

М. Д. Гавриленкова, главный метролог, e-mail: russa1950@mail.ru, OAO "Авангард", г. Санкт-Петербург, C. В. Акимов, канд. техн. наук, доц., e-mail: akimov-sv@yandex.ru, A. Д. Крылов, аспирант, e-mail: kryloff.alexander@gmail.com, Cанкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича

КОМПЛЕКСНАЯ АВТОМАТИЗАЦИЯ И ИНФОРМАТИЗАЦИЯ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ДАТЧИКОВ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Поступила в редакцию 11.05.2012

Приведены результаты проектирования системы комплексной автоматизации и информатизации процессов градуировки, проверки функциональных параметров и испытаний датчиков физических величин на стойкость к механическим и климатическим внешним воздействующим факторам. Система реализует единое метрологическое пространство, интегрируемое в единое информационное пространство предприятия. В основу системы положены многоаспектные модели объектов и процессов.

Ключевые слова: комплексная автоматизация, информатизация, единое метрологическое пространство, датчик, градуировка, испытания, комплексная модель, сертификация, программное обеспечение, автоматизированное рабочее место, протоколы испытаний

Введение

В настоящий момент существует потребность в увеличении числа производимых датчиков физических величин, расширении их номенклатуры, улучшения потребительских свойств, снижении стоимости. Это, в свою очередь, накладывает определенные требования на метрологические и сертификационные центры, от которых требуется увеличение производительности, повышение качества проводимых испытаний, накопление и обработка статистических данных, более глубокая интеграция с другими технологическими процессами и службами предприятий. Удовлетворение этих требований возможно лишь путем комплексной автоматизации и информатизации метрологических процессов.

В статье приведены результаты проектирования программного обеспечения, назначением которого является комплексная информационная поддержка процессов автоматизации градуировки, проверки функциональных параметров и испытаний датчиков физических величин на стойкость к механическим и климатическим внешним возѕдействующим факторам (ВВФ), реализуемая в рамках единого метрологического информационного пространства, интегрируемого в единое информационное пространство предприятия.

Концепция единого метрологического пространства

Предлагаемое программное обеспечение автоматизированных рабочих мест (АРМ) и автоматизированного испытательного оборудования (АИО) обеспечивает всестороннюю информационную поддержку автоматизации процессов градуировки, проверки функциональных параметров и испытаний датчиков физических величин на стойкость к механическим и климатическим внешним воздействующим факторам. В отличие от существующего, предлагаемое программное обеспечение реализует единое метрологическое информационное пространство предприятия (рис. 1, 2), обеспечивающее:

 централизованное хранение информации о проведенных испытаниях;

- дистанционный мониторинг проведения испытаний в реальном времени;
- автоматическое формирование любых видов отчетов о проведенных экспериментах (градуировка, проверка функциональных параметров, испытания датчиков физических величин на стойкость к механическим и климатическим внешним воздействующим факторам);
- интеграцию в информационное пространство предприятия.

Программное обеспечение АРМ и АИО

Программное обеспечение APM предназначено для автоматизации градуировки и проверки функциональных параметров датчиков температуры в части следующих процессов:

- задание режимов градуировки датчиков;
- построение градуировочных характеристик датчиков в соответствии с рекомендациям МИ 2175—91 [1];
- сохранение протоколов градуировки датчиков в структурированном виде в базе данных;
- занесение градуировочной информации в память датчика по протоколу MODBUS, если в датчике поддерживается данная процедура;
- распечатка протоколов градуировки датчиков;
- просмотр архива протоколов градуировки, хранящихся в базе данных;
- задание режимов проверки функциональных параметров датчиков;



Рис. 1. Единое метрологическое пространство предприятия

- проверка функциональных параметров датчиков на соответствие их установленным параметрам для датчиков данного типа;
- сохранение протоколов проверки функциональных параметров датчиков в структурированном виде в базе данных;
- распечатка протоколов проверки функциональных параметров датчиков;
- просмотр архива протоколов проверки функциональных параметров, хранящегося в базе данных. Функциональная схема АРМ градуировки и проверки функциональных параметров датчиков приведена на рис. 3, архитектура программного обеспечения АРМ — на рис. 4.

Модуль задания режимов обеспечивает задание оператором требуемых параметров испытаний: мар-

ки датчика; значения задающих величин (X); число испытаний; временной интервал между отдельными измерениями; длительность воздействия для каждого измерения; вид аппроксимирующей функции; значение вероятности попадания в доверительный интервал; критерий соответствия функциональных параметров датчиков на соответствие их установленным параметрам для датчиков данного типа.

Модуль построения градуировочных характеристик датчиков осуществляет построение градуировочных характеристик в соответствии с рекомендациям МИ 2175-91. В качестве входных параметров используются последовательности эталонных значений и значений, полученных с адаптера выходного сигнала датчиков в цифровом виде. Допускаются однократные и многократные измерения.



Рис. 2. Архитектура единого метрологического пространства



Рис. 3. Функциональная схема АРМ градуировки и проверки функциональных параметров датчиков физических величин

После проведения градуировки вычисляется оценка попадания в доверительный интервал с заданной вероятностью [2]. Модуль допускает расширение путем программной реализации дополнительных аппроксимирующих функций. Вид аппроксимирующей функции задается в модуле задания режимов градуировки и проверки функциональных параметров датчиков.

Модуль проверки функциональных параметров датчиков выполняет проверку соответствия параметров датчика путем сравнения эталонных задающих значений и значений, полученных с адаптера выходного сигнала датчиков в цифровом виде. Допускаются однократные и многократные испытания.

Управляющий модуль обеспечивает согласованное взаимодействие других модулей, входящих в состав ПО АРМ. Модуль управления задатчиком обеспечивает генерацию задатчиком (средством измерений) требуемой последовательности задающих значений *X*. Модуль взаимодействия с датчиком обеспечивает передачу в систему значений, полученных с адаптера выходного сигнала датчика, в цифровом виде. Модуль подготовки данных обеспечивает структурированное единообразное представление данных, полученных в процессе проведения градуировки и проверки функциональных параметров датчиков; предоставляет данные для модуля вывода протоколов на печать. Перечень сохраняемых параметров:

• марка и идентификатор датчика;

Технические характеристики АРМ

Таблица 1

Наименова- ние АРМ (на-	Диапазон изме- рений входных	Погрешность измерений, %		
именование типа датчиков)	и выходных сигналов	входных сигналов	выходных сигналов	
	До 100 °C		1,0	
Температуры	До 400 °C	0,3		
	До 1000 °С			
	82300 мм рт.ст.	0,007	0,02	
Давления	010 кПа	0,05	0,15	
	010 000 кПа	0,07	0,2	
	00,1 МПа	0,05	0,15	
	0125 МПа	0,05	0,15	
Риоучности	598 %	0,3	1	
Блажности	598 %	0,3	1	
Деформации	-2+ 2 мм	±0,3	±1	
Силы	1500 тс	0,15	0,5	
Примечание. Выходной сигнал адаптера датчиков RS 485.				



НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 1, 2013



Рис. 5. Функциональная схема АИО проверки стойкости датчиков физических величин к механическим и климатическим внешним воздействующим факторам

Технические характеристики АИО

Таблица 2

		Показатели ВВФ		
Tuit Ario	Паименование ввф	Наименование	Значение	
	Синусоидальная вибрация	Диапазон частот	101000 Гц	
		Амплитуда ускорения	240 g	
	Механический удар многократ- ного действия	Пиковое ударное ускорение	100 (10) g	
АИО для проверки устоичи- вости к механическим воз- действиям		Длительность действия удар- ного ускорения	2 мс	
	Механический удар одиночного действия	Пиковое ударное ускорение	100 (10) g	
		Длительность действия удар- ного ускорения	12 мс	
	Повышенная влажность воздуха	Относительная влажность при T = 35 °C	598 %	
АИО лля проверки устойци-	Пониженное рабочее атмосфер- ное давление	Рабочее атмосферное давление	1,995 кПа	
вости к климатическим воз- действиям	Повышенное рабочее атмос- ферное давление	Рабочее атмосферное давление	199,5 кПа	
	Повышенная температура среды		85 °C	
	Пониженная температура среды		-60 °C	

- идентификатор оператора, его ФИО и должность;
- время начала и окончания процесса градуировки или проверки функциональных параметров датчиков;
- тип процесса (градуировка или проверка функциональных параметров датчиков);
- массив значений задающих величин (X);
- временной интервал между отдельными измерениями;
- массивы значений, полученных с адаптера выходного сигнала датчиков в цифровом виде (*Y*);
- вид и коэффициенты аппроксимирующей функции;
- требуемая вероятность попадания в доверительный интервал;
- максимальное уклонение от эталонного значения.

Модуль визуализации протоколов градуировки и проверки функциональных параметров датчиков обеспечивает графическое представление результатов градуировки и проверки в виде графика (графиков) и таблицы (таблиц). Модуль записи служебной информации в датчик позволяет выполнять запись служебной и градуировочной информации в датчик, используя протокол MODBUS, при условии, что аппаратное обеспечение датчика позволяет осуществлять в него запись по данному протоколу. Модуль вывода на печать протоколов градуировки и проверки функциональных параметров датчиков обеспечивает создание бумажных копий протоколов согласно заданному формату.

Предложенная архитектура программного обеспечения позволяет выполнить развязку между логикой предметной области и конкретными видами и марками датчиков и средств измерений (задатчиков). Это дает возможность, не изменяя ядро системы, расширять номенклатуру датчиков и средств измерений. В основу ядра системы положены комплексные модели [3] датчиков физических величин.

Функциональная схема АИО приведена на рис. 5. Программное обеспечение АИО строится аналогичным образом. Следует подчеркнуть, что частью АИО является АРМ проверки функциональных параметров датчиков, это обеспечивает многократное использование однотипного программного обеспечения. В настоящий момент на ОАО "Авангард" создаются АРМ и АИО, технические характеристики которых приведены в табл. 1 и 2.

Заключение

Предложенная концепция комплексной автоматизации и информатизации испытательных и метрологических центров датчиков физических величин имеет следующие особенности:

- программное обеспечение реализует комплексную автоматизацию и информатизацию деятельности испытательных и метрологических центров, создавая единое метрологическое пространство, которое может быть интегрировано в единое информационное пространство предприятия;
- ядро системы является инвариантным к различным видам датчиков, протоколам взаимодействия и видам выходного сигнала; типу, диапазону и точности измерений; а также типу средств измерений и испытательного оборудования;
- программное обеспечение создается на языке Java и является кроссплатформенным.

Потенциальными потребителями разрабатываемого программного обеспечения могут быть:

- организации, занимающиеся разработкой, производством и/или сертификацией датчиков физических величин и другого метрологического оборудования;
- НИИ и отдельные лаборатории, проводящие различные виды измерений и желающие иметь единое метрологическое информационное пространство.

Список литературы

1. МИ 2175-91. Государственная система обеспечения единства измерений. Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения и оценивания по-грешностей.

2. Семенов Л. А., Сирая Т. Н. Методы построения градуировочных характеристик средств измерений. М.: Изд-во стандартов, 1986. 138 с.

3. Акимов С. В., Демидов А. А., Никифоров О. Г. Методология комплексных моделей системных объектов // Вопросы радиоэлектроники. Серия "Системы отображения информации и управления спецтехникой (СОИУ)". 2012. Вып. 2. С. 138—149.

УДК 621.382:612.82

И. И. Абрамов, д-р физ.-мат. наук, проф., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, e-mail: nanodev@bsuir.edu.by

МОЗГ — ОБЪЕКТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГИБРИДНОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ, ИЛИ ВЗГЛЯД СО СТОРОНЫ. ЧАСТЬ І.

Поступила в редакцию 19.07.2012

Приводится новая интерпретация функционирования мозга — объекта органической гибридной наноэлектроники, созданного Природой. Наиболее близкий аналог искусственной электроники — интегральная схема микро- и наноэлектроники. Проводится сопоставление нейронных цепей мозга и интегральных схем и устанавливаются их основные различия. Показывается, что предложенная интерпретация и ее следствия позволяют не только более глубоко разобраться в принципах функционирования мозга, но и предложить перспективный комплексный подход его дальнейшего исследования, основанный на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами. В части I дается ответ на вопрос: "Почему мозг может интерпретироваться как объект органической гибридной наноэлектроники?".

Ключевые слова: мозг, наноэлектроника, электронная интерпретация

> "И все это может сделать одна только физиология, так как она одна держит в своих руках ключ к истинно-научному анализу психических явлений."

> И. М. Сеченов [1] "Электрические изменения, которые вызывают регистрируемые нами переменные токи разной частоты и амплитуды, возникают в клетках самого мозга. Несомненно, что это их единственный источник. Мозг следует описывать как обширный агрегат электрических элементов, столь же многочисленных, как звездное население Галактики."

Грей Уолтер [2]

Введение

Функционирование мозга — одна из самых грандиозных проблем Человека и загадок Природы.

С одной стороны, очень много работ посвящено этой проблеме, начиная от серьезных научных исследований и заканчивая религиозными и фантастическими произведениями. И проанализировать их все попросту невозможно. Автор и не ставил этой задачи, но все же старался изучить наиболее значимую литературу, относящуюся к рассматриваемому вопросу. Сразу же хочется отметить огромное количество общих, обтекаемых формулировок, утверждений, различного рода усложнений, догадок, новых терминов, понятий и т. п., что, прежде всего, свидетельствует об исключительной сложности проблемы. Это отмечается и некоторыми другими исследователями. Поэтому многие последующие (вслед за описывающими в целом верно функционирование мозга) работы могут при желании быть интерпретированы как частный случай предыдущих, т. е. в лучшем случае их поясняющие и уточняющие.

В этом плане очень показателен анализ состояния проблемы условного рефлекса после И. П. Павлова, проведенный известным советским ученым Э. А. Асратяном. В частности, его понимание (интерпретация) слов великого физиолога привело его к выводу, что "выдвинутые позднее представления о "клеточных ансамблях" (Хебб), "образе внешнего мира" (Бериташвили), "нервной модели" (Соколов) и "местном условном состоянии" (Асратян) являются повторением или развитием идеи И. П. Павлова" [3]. Вследствие отмеченного, и, в принципе, предлагаемая читателю работа может рассматриваться как уточнение к приведенным всего лишь двум эпиграфам. Для большей полноты можно еще добавить следующее высказывание: "... мозг является устройством для передачи информации. Этим способом он поддерживает отношения со всем остальным миром. Все другое несущественно" [4]. И, тем не менее, хотелось бы кое-что уточнить, т. е. большей детализации, и тем самым продвинуться чуть дальше, так как неудовлетворенность нашими знаниями о функционировании мозга остается.

Вместе с тем, целесообразно вспомнить следующие слова великого русского физиолога И. П. Павлова: "После славных побед науки над мертвым миром пришел черед разработки и живого мира, а в нем и венца земной природы — деятельности мозга. Задача на этом последнем пункте так невыразимо велика и сложна, что требуются все ресурсы мысли: абсолютная свобода, полная отрешенность шаблонов, какое только возможно разнообразие точек зрения и способов действия и т. д., чтобы обеспечить успех. Все работники мысли, с какой стороны они не приходили бы к предмету, все увидят нечто на свою долю, а доли всех рано или поздно сложатся в разрешении величайшей задачи человеческой мысли" [3].

В данной работе мозг рассматривается с точки зрения специалиста в области микро- и наноэлектроники¹, т. е., проще говоря, электроники, с минимальным количеством терминов и понятий. Цель цикла статей — попытка ответить на следующие вопросы:

1. Почему мозг может интерпретироваться как объект органической гибридной наноэлектроники?

¹ Почему бы и нет. Ведь рассматривался этот вопрос с точек зрения физиков (см., например, [5]), математиков (см., например, [6]).

2. Как приблизительно функционирует мозг с точки зрения специалиста в области электроники?

3. Достаточно ли квантовой механики для описания работы мозга, включая сознание, мысль, другие психические функции?

4. Как далее исследовать мозг?

5. А что же дальше?

При ответах на эти вопросы автор прежде всего руководствовался очень красивой и современной формулировкой (развитием), по существу, изложенной в эпиграфе, гениальной мысли великого русского физиолога Ивана Михайловича Сеченова, которая названа в прекрасной книге [7] ""центральной догмой" нейробиологии", а именно: "Все, что будет говориться ..., основано на предположении, что все нормальные функции здорового мозга и все их патологические нарушения, какими бы сложными они ни были, можно в конечном счете объяснить исходя из свойств основных структурных компонентов мозга. Мы называем это утверждение нашей "центральной догмой"". Подобные "рабочие гипотезы" изложены также в книгах Д. Вулдриджа [5] и Х. Дельгадо [8]. Аналогичных взглядов придерживаются многие нейрофизиологи, начиная с Рамон-и-Кахала С., в том числе многие из цитируемых здесь.

Анализ будет основываться на профессиональных знаниях автора в области физики и, конечно же электроники, а также фундаментальных сведениях из нейрофизиологии (см., например, [9-12]), нейропсихологии (см., например, [13, 14]) и психологии в целом (см., например, [15-17]). Следует особо подчеркнуть, что чрезвычайно важным в этом анализе является его согласование (во всяком случае непротиворечие) с принципами и другими фундаментальными положениями отмеченных специальных дисциплин о мозге, подтвержденными экспериментально. Позиция автора начала формироваться под влиянием следующих блестящих книг [2, 5, 8, 18, 19]. Сюда же необходимо добавить и легендарные работы Дж. фон Неймана [6, 20-22]. Все, что пишется мною в дальнейшем, необходимо рассматривать всего лишь как попытку дальнейшего развития идей этих выдающихся исследователей. И это я тоже не могу не отметить.

Почему мозг может интерпретироваться как объект органической гибридной наноэлектроники?

Поясним данную интерпретацию мозга² [23] как объекта естественной электроники, созданного Природой, более детально.

Сначала приведем лишь следующие факты:

1) ключевое значение для передачи информации в мозге имеют два типа электрических сигналов [12]: местные (градуальные) потенциалы, локализованные в специализированных участках нейрона, и потенциалы действия, которые передаются по всей протяженности нервной клетки;

2) все воздействия на организм человека "конвертируются (или трансформируются) в электрический сигнал" с последующим распознаванием в центральной нервной системе [12];

3) "вегетативные и соматические функции, индивидуальное и общественное поведение, эмоциональные и психические реакции у человека и животных можно искусственно вызывать, поддерживать, видоизменять или подавлять путем электрического раздражения определенных отделов мозга" [8].

Этих известных фактов нейрофизиологии и нейропсихологии, в принципе, достаточно, чтобы интерпретировать мозг в качестве объекта естественной электроники. Однако двинемся дальше по пути детализации (указанной выше в вопросе интерпретации), сделав предварительно несколько комментариев.

Во-первых, факт 2 свидетельствует о том, что Природа отдала предпочтение среди механических, оптических, тепловых, химических, электрических и других сигналов, которые могут воздействовать на человека, именно электрическим для последующей обработки информации в мозге как наиболее универсальным (в них относительно легко могут быть конвертируемы и отмеченные другие сигналы) и в то же время достаточно быстродействующим сигналам, т. е. выбраны оптимальные сигналы.

Во-вторых, среди многочисленных аналогий (см., например, [7]) наиболее близкими к мозгу искусственными объектами являются компьютер [6], телевизор [3, 24], интегральная схема (ИС) [23], т. е. изделия электроники. А из отмеченных, с точки зрения автора, именно ИС. Как будет следовать из дальнейшего рассмотрения, этот аргумент будет также иметь немаловажное значение, усиливая целесообразность анализа мозга в качестве объекта электроники.

В настоящее время разграничение между ИС микро- и наноэлектроники осуществляется по характеристическим размерам их активных элементов. В частности, к ИС наноэлектроники отнесены схемы, включающие активные элементы (транзисторы, диоды и т. п.) с указанными размерами, по крайней мере, в одном из измерений в нанометровом диапазоне (от 1 до 100 нм) [25, 26]. Какие же структуры имеют ключевое значение для мозга? Отметим, что все варианты электрической активности нейронов в мозге "зависят, в конечном счете, от активации или деактивации ионных каналов, регулирующих ионные токи через мембраны нерв-

² Впервые эта интерпретация прозвучала на 11-й Международной конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", КрыМиКо'2001 (10—14 сентября 2001 г., г. Севастополь) в ответе автора на вопрос о достижениях в области наноэлектроники.

ных клеток" [12]. В то же время конформационные изменения (переходы) белков каналов, как правило, и приводят к их открытию или закрытию [27]. Основные размеры этих активных элементов, т. е. белков и/или их субъединиц (доменов), определяющих свойства ионных каналов, по крайней мере, в одном из измерений как раз и лежат в нанометровом диапазоне [12]. По изложенным (и не только, см. также далее) причинам определяющими для мозга элементами будем считать органические молекулы — ДНК, РНК и др., т. е. делающими его именно мозгом.

Традиционно в нейрофизиологии утверждается, что кроме электрических в мозге принципиально важное значение для передачи информации имеют также химические процессы [7, 11, 12, 28]. А вообще говоря, влияние могут оказывать и другие процессы. Так, еще Дж. фон Нейман [6] отметил, в частности, важность и механических процессов (конформационные переходы белков).

Резюмируя изложенное выше можно сказать, что мозг может интерпретироваться как объект органической гибридной³ наноэлектроники.

Список литературы

1. Сеченов И. М. Избранные произведения. М.: Гос. учеб.-педаг. изд-во Минист. просв. РСФСР, 1958. 416 с. 2. Грей Уолтер. Живой мозг. М.: Мир, 1966. 300 с.

3. Иванов-Муромский К. А. Нейроэлектроника, мозг, организм. Киев: Наукова думка, 1983. 175 с.

4. Мак-Каллок У. Надежность биологических систем // Самоорганизующиеся системы. М.: Мир, 1964. С. 358-380.

5. Вулдридж Д. Механизмы мозга. М.: Мир, 1965. 344 с.

6. Нейман Дж. Вычислительная машина и мозг: Кибернетический сб. Вып. 1. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. С. 11-60.

³ Гибридной потому, что здесь важны не только электрические процессы, но и, по крайней мере, химические.

7. Блум Ф., Лейзерсон А., Хофстедтер Л. Мозг, разум и поведение. М.: Мир, 1988. 248 с.

8. Дельгадо Х. Мозг и сознание. М.: Мир, 1971. 264 с.

9. Куффлер С., Николс Дж. От нейрона к мозгу. М.: Мир, 1979. 440 c.

10. Коган А. Б. Основы физиологии высшей нервной деятельности: учебник. М.: Высш. шк., 1988. 368 с.

11. Хьюбел Д. Глаз, мозг, зрение. М.: Мир, 1990. 239 с. 12. Николлс Дж. Г., Мартин А. Р., Валлас Б. Дж., Фукс П. А. От нейрона к мозгу. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 672 с.

13. Лурия А. П. Основы нейропсихологии. М.: Изд-во

МГУ, 1973. 375 с.

14. Хомская Е. Д. Нейропсихология. М.: Изд-во Моск. университета, 1987. 288 с.

15. Столяренко Л. Д. Основы психологии: учеб. пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2003. 672 с.

16. Майерс Д. Психология. Мн.: Попурри, 2006. 848 с.

17. Солсо Р. Когнитивная психология. СПб.: Питер, 2006. 589 c.

18. Пенфильд В., Робертс Л. Речь и мозговые механизмы. Л.: Медицина, 1964. 264 с.

19. Бехтерева Н. П., Гоголицын Ю. Л., Кропотов Ю. Д., Медведев С. В. Нейрофизиологические механизмы мышления: Отражение мыслительной деятельности в импульсной активности нейронов. Л.: Наука, 1985. 272 с.

20. Нейман Дж. Вероятностная логика и синтез надежных организмов из ненадежных компонент. Автоматы: сб. статей. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. С. 68-139.

21. Фон Нейман Дж. Общая и логическая теория автоматов // В кн.: Тьюринг А. Может ли машина мыслить? М.: Гос. изд-во физико-матем. литер., 1960. С. 59-101.

22. Фон Нейман Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов. М.: Мир, 1971. 384 с.

23. Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и наноэлектроники. I. Основные положения // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 8. С. 34—37.

24. Анохин П. К. Избранные труды. Философские аспекты теории функциональной системы. М.: Наука, 1978. 400 с.

25. Абрамов И. И. Термин "элемент" в микро- и наноэлектронике // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 6. C. 2-4.

26. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. М. В. Ковальчука, П. А. Тодуа. М.: Техносфера, 2009. 136 с.

27. Джаксон М. Б. Молекулярная и клеточная биофизика. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 551 с.

28. Мозг: пер. с англ. Н. Ю. Алексеенко / под ред. П. В. Симонова. М.: Мир, 1984. 280 с.

CONTENTS

We present the results of the study of the effect of contamination in an S-4800 SEM at electron energy of 1 keV on the profile of the relief elements of the MSHPS-2.0K measure. It is shown, that the electron irradiation leads to the increase of the bottom base of the relief elements, and the dependences of the bottom base on the electron irradiation dose are presented for different irradiation modes. Results of the effect of the irradiation mode on the contamination layer thickness are given.

Keywords: contamination, low voltage scanning electron microscope, relief elements, electron irradiation dose

Khabibullin R. A. Technology of Manufacturing of $Al_xGa_1 - As/In_yGa_1 - As/Al_xGa_1 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xGa_1 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xGa_1 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xGa_1 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xGa_1 - As/Al_xGa_2 - As/Al_xG$

Keywords: nanoheterostrucure, A3B5 semiconductors, molecular-beam epitaxy, field effect transistor with Shottky gate

Koleshko V. M., Varabei Y. A., Prudnikova E. L. *Intelligent Recognition System of Nanomaterials Information Patterns.* 9 Research results of nanomaterials information patterns using a developed optical electronic eye (e-eye) ISEE-5 and an intelligent self-learning system ISRPN are presented for the purpose of noninvasive fast recognition their structure, features and for the real-time control of manufacturing technological process of micro-nanosensory devices. **Keywords:** nanomaterials, carbon nanotubes (CNT), electronic eye (e-eye), information patterns, intelligent system

The diffusion processes in the PZT heterostructures at the annealing are determined. Effect of the Pt and underlayers thickness on crystalline structure of PZT is examined as well. It was found that the PZT crystallization activates interdiffusion processes in the bottom electrode layers: the bottom Pt boundary is disturbed, Ti (TiO₂) layer expands, Ti penetrates in Pt and SiO₂. The phosphorous-silicate glass (PSG) layer promotes the (100) — oriented PZT films with a rather weak polarization properties (remanent polarization ~10 μ C/cm²). Deposition of PECVD SiO₂ on the PSG leads to stabilization of interface and improve electrical properties of the films.

Keywords: ferroelectric films, PZT, sol-gel method, polarization, crystal structure, bottom electrode

Mosin O. V., Ignatov I. I. *Composition and Structural Properties of Fulleren Analogious Mineral Shungite* ... 21 In present paper the properties of amorphous, uncrystallized, fulleren analogious carbon containing natural mineral — shungite, from Zazhoginskoe deposit in Karelia, possessing high absorptional, catalitic and bactericidal activity are submitted. There are given data about nanostructure, obtained with the using of scanning electronic microscopy, and physico-chemical properties of this mineral. Prospects of using shungite as a sorbent in water-preparation and water purification and other industries are demonstrated.

Keywords: mineral, sorbent, shungate, nanostructure, fullerens, filter, water purification

Keywords: gas sensor, oxygen vacancies, tin dioxide, sol-gel technology

Keywords: high-frequency properties, multi-layer nanostructures, nanotube, nanowire, film, ferromagnetic material

Keywords: ferroelectric, multilayers, dielectric polarization, second harmonic generation, epitaxial strain

Keywords: microelectromechanical converter, stochastic excitation, multifre-quency vibrations, variable capacitor, spectral analysis, discrete Fourier transform

The results of the design of integrated automation and information processes of sensors calibration, validation, testing and verifying the resistance to mechanical and climatic external factors are presented. The system realizes the uniform metrological space integrated into uniform information field of the enterprise. Multidimensional models of objects and processes are put in a system basis.

Keywords: complex automation, informatization, uniform metrological space, transducer, calibration, test, complex model, certification, soft, automation, test reports

Abramov I. I. The Brain is an Object of Organic Hybrid Nanoelectronics, or Another Point of View.

A new interpretation of human brain as an organic hybrid nanoelectronics object created by Nature is presented. The nearest analogue in artificial electronics is an integrated circuit of micro- and nanoelectronics. Therefore the comparison of the neuronal circuits of the brain with integrated circuits was made and their basic differences were determined. The proposed interpretation and its consequences allow, on the one hand, to analyze the principles of the brain functioning more deeply, and, on the other — to suggest a complex approach of brain investigation, based on multilevel simulation combined with experimental methods. In the part I the answer to the following question is presented: "Why can the brain be interpreted as an object of organic hybrid nanoelectronics?". **Keywords:** the brain, nanoelectronics, an electronic interpretation

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 Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 20.11.2012. Подписано в печать 20.12.2012. Формат 60×88 1/8. Заказ MC113.

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, № 1, 2013 –