HAHO- M MIKPOGIGIEMHAG

№ 8(157) **◆**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. Шур М. (США) 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. Рыжий В. И. (Япония) 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. (Республика Беларусь) Андреев А. (Великобритания) Андриевский Р. А. Антонов Б. И. 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. Панич А. Е Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Пожела К. (Литва) 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" СОДЕРЖАНИЕ ____

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

2
10 17
21 26
31 34

элементы мнст

Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В., Кучерик А. О. Исследование	
размерной зависимости электрического сопротивления металлических микро-	
контактов кластерного типа	41
Рожков Е. В., Акопьян В. А., Паринов И. А., Захаров Ю. Н., Панич А. А.,	
Сокало А. И., Шевцов С. Н. Универсальный информационно-измерительный ком-	
плекс для определения характеристик пьезогенераторов и пьезоактуаторов	46
Contents.	55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://novtex.ru/nmst/) и научной электронной библиотеки (http://elibrary.ru). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2011 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА: по каталогу Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

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

Чанотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 621.38

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

ТОК СМЕШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА В НАНОИОНИКЕ И СОБСТВЕННЫЕ ИОН-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ 1D-НАНОСТРУКТУР

Поступила в редакцию 24.12.2012

Структурно-динамический подход, предложенный ранее для описания процессов ионного транспорта в области идеально поляризуемых гетеропереходов твердый электролит/электронный проводник, обобщен на собственные ион-транспортные свойства модельных 1D-наноструктур, представляющих собой последовательность потенциальных барьеров разной высоты. Введено понятие тока смещения Максвелла на потенциальном барьере. В компьютерных экспериментах обнаружено: 1) выполнение закона Ома для наиболее высоких барьеров, дающих основной вклад в импеданс наноструктуры; 2) импеданс наноструктуры может быть представлен суммой импедансов отдельных барьеров (аналог закона Кирхгофа); 3) частотные зависимости отношения "ток смещения Максвелла ток ионной проводимости" для различных барьеров наноструктуры соответствуют экспериментальным данным по частотному поведению Re- и Im-компонент адмитанса разупорядоченных твердых тел, в том числе в режиме "near constant loss".

Ключевые слова: наноионика, компьютерное моделирование, собственные ион-транспортные свойства наноструктур, ток смещения Максвелла на потенциальном барьере

Введение

Один из трендов в наноэлектронике и в микросистемной технике — все более широкое использование новых типов наноматериалов, наноструктур и приборов. В работах [1—4] показано, что интегральные схемы глубоко субвольтовой наноэлектроники должны включать приборы с быстрым ионным транспортом (БИТ), например, импульсные суперконденсаторы на основе передовых суперионных проводников. Это предполагает развитие теории БИТ в наноионике [5, 6] и ее применение при разработке и диагностике новых наноприборов. Однако сложилась парадоксальная ситуация — квантовая теория электронного транспорта в наноструктурах и в разупорядоченных твердых телах интенсивно развивается и представлена в учебниках [7], а теория БИТ, базирующаяся на законах классической физики, для нанообъектов существует лишь в дискуссионных формах (обзоры [8-10]). Попытки построить обобщенную теорию ионного транспорта на основе подходов, развитых для описания электронных свойств твердых тел, приводят к результатам [11], которые редко используют, по-видимому, из-за трудностей соотнесения с экспериментальными данными. Ситуацию отражает наличие множества пакетов программ (Material Studio, Atomistix и др.), с помощью которых на персональных компьютерах может быть выполнен расчет электронных свойств и транспортных характеристик наноструктур. Однако модули для расчета, например, частотно-емкостных характеристик гетеропереходов твердый электролит (ТЭ)/электронный проводник (ЭП), в таких пакетах отсутствуют. Определение, например, статических характеристик гетеропереходов ТЭ/ЭП при квантовом молекулярно-динамическом расчете требует (при хорошей масштабируемости расчетов двойного электрического слоя) использования суперкомпьютеров с числом ядер ~100...200 при числе частиц в модели порядка ~200 [12].

Канонический физико-математический формализм описания ионного транспорта в твердых телах [13] оперирует величинами (пример, среднеквадратичное смещение, коэффициент диффузии, подвижность), которые имеют ясный физический смысл только при усреднении на масштабах, значительно превышающих длину элементарного прыжка ионов (~0,15 нм). Однако в разупорядоченных структурах, в суперионных проводниках [14] и в наноионике глубина потенциального рельефа в локальных областях может изменяться на ~1 эВ при смещении иона на ~1 нм, т. е. диффузию нельзя описать коэффициентом диффузии, зависящем от координат. Предложенные в литературе подходы для описания БИТ в наноструктурах оставляют без внимания ряд важных локальных переменных и характеристик. Например, обзоры [8-10] по проблемам свойств БИТ не упоминают такую фундаментальную величину, как ток смещения Максвелла, хотя он должен доминировать в областях с высокими потенциальными барьерами, а при повышенных частотах должен определять динамические характеристики мезо- и макроскопических образцов. Пробелы в определении фундаментальных величин на наномасштабе не позволяют развивать теорию БИТ и препятствуют разработке компьютерных программ для расчета ион-транспортных характеристик наноприборов.

В работах [15, 16] предложен структурно-динамический подход, позволяющий рассчитывать на субнанометровом масштабе характеристики процессов БИТ в области идеально поляризуемых (блокирующих ионный транспорт) гетеропереходов ТЭ/ЭП. Подход включает:

- структурно-динамическую 1D-модель гетеропереходов ТЭ/ЭП, релаксационные свойства которых определяют движение ионов подвижного сорта в искаженном на ТЭ/ЭП потенциальном рельефе "жесткой" подрешетки ТЭ;
- метод "скрытых" переменных, описывающий процессы в терминах состояний ионов подвижного сорта и их концентраций на заданных кристаллографических плоскостях X^j в области двойного электрического слоя (ДЭС), т. е. введено понятие тонкой структуры ДЭС. Определенным комбинациям "скрытых" переменных соответствуют наблюдаемые в эксперименте величины, например импеданс ТЭ/ЭП (Z);
- физико-математический формализм, оперирующий скрытыми переменными, который базируется на принципе детального равновесия [17] и основном кинетическом уравнении [18], записанном в форме закона сохранения частиц.

Предложенный подход рассматривает движение невзаимодействующих классических частиц, которые при отсутствии внешнего воздействия совершают случайные переходы вдоль оси *х* между минимумами потенциального рельефа. По координатам *у* и *z* объекты исследования считаем макроскопическими, что соответствует заряженным (внешним воздействием) плоскостям, перпендикулярным оси *x* и расположенным друг от друга на расстояниях порядка межплоскостных расстояний в кристаллических телах. Электрическое поле между соседними заряженными плоскостями предполагается дискретнооднородным, т. е. используется приближение точечных частиц и эффективного поля.

Вычислительные эксперименты показали [15, 16], что скрытые переменные не только позволяют на более глубоком уровне понять ион-транспортные процессы в наноструктурах, но и несут информацию (согласующуюся с экспериментом), недоступную для современных экспериментальных методов, например, для метода импедансной спектроскопии, хотя в работе [19] метод характеризуется как "предельно-информативный". Настоящая статья является развитием работ [15, 16] и продолжает поиск подходов и методов, которые могут привести к построению теории БИТ на наномасштабе. Впервые исследуются собственные ион-транспортные свойства наноструктур, т. е. свойства, не зависящие от процессов на электродах. Подход [15, 16] обобщен на модельные 1D-наноструктуры с произвольным распределением потенциальных барьеров по высоте. Такие наноструктуры должны демонстрировать тот же тип поведения при сходных внешних воздействиях, как и разупорядоченные твердые тела, ион-транспортные свойства которых рассматриваются в обзорах [8—10].

Цель работы — ввести в теорию БИТ локальные токи смещения Максвелла и на этой основе выполнить поиск влияния потенциального рельефа на отношение "ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости" и выявить в вычислительных экспериментах неизвестные ион-транспортные свойства модельных 1D-наноструктур.

Объекты исследования

Модельные 1D-наноструктуры представляли собой одномерную последовательность из 20 потенциальных барьеров разной высоты. Внешнее воздействие — генератор тока, который задавал плотность тока на границах (электроды) наноструктуры. Влияние электродных процессов на собственные ион-транспортные свойства наноструктур было устранено путем использования идеально-обратимых электродов, в которых прямые и обратные электрохимические реакции (по катионам подвижного сорта) протекают при бесконечно малом перенапряжении (электродный импеданс равен нулю). Линейный размер наноструктур ≈3 нм, что соответствует нескольким элементарным ячейкам кристаллов ТЭ. Результаты представлены в статье на рисунках, где вставки показывают вид конкретного потенциального рельефа, которому соответствуют данные расчета. Вычислительные эксперименты выполнены в среде Wolfram Mathematica.

Моделирование данных импедансной спектроскопии

Метод вычисления импеданса гетероперехода ТЭ/ЭП с блокирующим электродом [15, 16] можно обобщить на модельные 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Следуя работам [15, 16], выразим напряжение между двумя обратимыми электродами наноструктуры формулой

$$U_{M,1}(t) = \sum U_{j+1,j}(t), \ 1 \le j \le M, \tag{1}$$

где $U_{j+1,j}(t)$ — разность потенциалов между минимумами потенциального рельефа наноструктуры с координатами x_j и x_{j+1} , а значения индексов

j = 1 и M соответствуют *х*-координатам концов 1D-наноструктуры. Например,

$$U_{6,5}(t) = (e\Delta/\varepsilon_0\varepsilon_5)\Sigma(n_j - n_0), \ 6 \le j \le M, \qquad (2)$$

где n_j и n_0 — неравновесная (при внешнем воздействия) ствии) и равновесная (без внешнего воздействия) концентрации ионов подвижного сорта в минимуме потенциального рельефа с координатой x_j ; e заряд электрона; Δ — расстояние между соседними минимумами потенциального рельефа; ε_5 — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость слоя толщиной Δ с координатами x_5 и x_6 ; ε_0 — электрическая постоянная. Напряжение на наноструктуре обозначим как $V_{M,1}(t) \equiv -U_{M,1}(t)$.

В общей теории линейных систем термин "импеданс" определяют путем обобщения закона Ома, т. е. как отношение связанных переменных "возбуждение"/"отклик" [19]. Метод комплексных амплитуд находит широкое применение при линейных аппроксимациях и состоит в замене действительных переменных "возбуждение" и "отклик" на соответствующие комплексные переменные. Для модельных наноструктур с БИТ выполним замены:

$$\delta I_1(t) \to \delta I \exp(\mathbf{i}\omega t);$$
 (3)

$$\delta I_M(t) \to \delta I \exp(\mathbf{i}\omega t);$$
 (4)

$$V_{M,1}(t) \rightarrow V_{M,1} \exp(\mathbf{i}\omega t + \mathbf{i}\varphi).$$
 (5)

Импеданс наноструктуры определим как

$$Z = V_{M,1} \exp(\mathbf{i}\omega t + \mathbf{i}\varphi) / \delta I \exp(\mathbf{i}\omega t), \qquad (6)$$

где $V_{M,1}$ — амплитуда напряжения на наноструктуре; δI — амплитуда плотности тока на концах наноструктуры (координаты x_1 и x_M), индуцированная генератором тока ($V_{M,1}$ и δI — действительные числа); ω — круговая частота; **i** — мнимая единица; фаза $\varphi < 0$ в случае емкостного поведения импеданса Z. При анализе процессов ионного транспорта в разупорядоченных твердых телах наряду с Z широко используют адмитанс Y, т. е. (Z)⁻¹ [8–10]:

$$Y = \delta I \exp(\mathbf{i}\omega t) / V_{M,1} \exp(\mathbf{i}\omega t + \mathbf{i}\varphi).$$
(7)

На рис. 1 показан график зависимости ImZ от ReZ (график Найквиста) для одной из модельных наноструктур. График может быть аппроксимирован прямой, у которой тангенс угла наклона ≈1, поэтому рассчитанный импеданс можно сравнить с импедансом Варбурга. Последний является результатом решения уравнения диффузии для электрохимической системы, где на электроде концентрация частиц осциллирует вследствие наложения на систему малого гармонического внешнего воздействия.

Обращение к скрытым переменным (концентрации подвижных ионов в минимумах потенци-



Рис. 1. Расчет значений ReZ- и ImZ-компонент импеданса модельной 1D-наноструктуры с 20 потенциальными барьерами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре: $\eta_{i,i+1} = 0,3 \ \exists B \ (j = 1, 3, 4, 9, 17, 18 \ \exists 20), \eta_{i,i+1} = 0,4 \ \exists B \ (j = 6)$

 $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ (j = 1, 3, 4, 9, 17, 18 и 20), $\eta_{j, j+1} = 0,4$ эВ (j = 6и 7), $\eta_{j, j+1} = 0,5$ эВ (j = 11 и 12), $\eta_{j, j+1} = 0,6$ эВ (j = 14 и 15) и $\eta_{j, j+1} = 0,7$ эВ (j = 2, 5, 8, 10, 13, 16 и 19). Значения ReZ и ІmZ вычислены в частотном диапазоне 1...10⁵ Гц при равновесной концентрации катионов в минимумах потенциального рельефа $n_0 = 10^{18}$ м⁻² и температуре T = 300 К. На вставке профиль потенциального рельефа в наноструктуре

ального рельефа наноструктуры с координатами x_i) и их комбинациям показывает тот же тип поведения, который ранее был обнаружен для блокирующих гетеропереходов ТЭ/ЭП [15, 16]. Участки графика с тангенсом угла наклона ≈1 соответствуют процессам, при которых концентрация подвижных ионов, преодолевающих потенциальные барьеры $\eta_{i,i+1}$ с заметным запаздыванием по фазе относительно фазы генератора тока, а также концентрация ионов, неспособных преодолеть эти барьеры, возрастают с повышением частоты внешнего воздействия. Это приводит к емкостному поведению барьеров с большими значениями $\eta_{j, j+1}$ (уменьшение токов ионной проводимости и уменьшение выделения теплоты на барьерах в процессах релаксации). С повышением частоты подобное поведение наблюдается и на более низких барьерах. Таким образом, в наноструктуре образуются чередующиеся области: в одних доминирует емкостное поведение, а в других доминирует ток $\delta I_{i, i+1}$ ионной проводимости. При дальнейшем повышении частоты увеличиваются расстояния между областями, где доминирует ток $\delta I_{j, j+1}$, т. е. емкостное поведение распространяется на все большее число барьеров наноструктуры. Это означает, что взаимные емкости областей наноструктуры с низкими барьерами $\eta_{i, i+1}$ становятся меньше. Такому поведению могут соответствовать экспериментальные данные импедансной спектроскопии разупорядоченных твердых тел, которые при использовании моделей с меньшим пространственным разрешением, возможно, неправильно интерпретируются как уменьшение диэлектрической восприимчивости (дискуссии в обзорах [8-10]).

Наблюдаемое в вычислительном эксперименте емкостное поведение мы связали с токами смещения Максвелла [20, 21], определяющими, наряду с токами проводимости, возникновение магнитного поля [22]. В частотной области, где импеданс наноструктур демонстрирует переход от резистивного к емкостному поведению, характерная величина отношение ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости — должна быть ~1. В области резистивного (емкостного) поведения указанное отношение (или обратное) может быть использовано для получения числовых оценок по малому параметру или для описания свойств методом разложения по малой переменной.

Ток смещения Максвелла

В работах [15, 16] показано, что плотности токов ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}$ через барьеры $\eta_{j, j+1}$ уменьшаются с повышением частоты ω гармонического внешнего воздействия. Для токов смещения Максвелла ($\delta I_{Dj, j+1}$) потенциальные барьеры не являются препятствием, поэтому сумма плотностей токов $\delta I_{j, j+1}(t)$ и $\delta I_{Dj, j+1}(t)$, протекающих через барьеры $\eta_{j, j+1}$, должна быть равна плотности тока $\delta I_M(t)$, задаваемой в наноструктуре генератором тока:

$$\delta I_{j,\,j\,+\,1}(t) + \delta I_{Dj,\,j\,+\,1}(t) = \delta I_M(t). \tag{8}$$

Величины $\delta I_{Dj, j+1}$ должны возрастать с увеличением ω , при этом доминирование $\delta I_{Dj, j+1}$ над $\delta I_{j, j+1}$ сначала возникнет в окрестности наиболее высоких барьеров $\eta_{j, j+1}$. Возможность оперирования токами смещения Максвелла, удовлетворяющими уравнению (8), определяется тем, что в систему дифференциальных уравнений структурно-динамического подхода [15, 16] встроены уравнение непрерывности (9) и одно из уравнений системы уравнений электромагнитного поля Максвелла (10). Первое связывает плотность вектора тока ионной проводимости δ и плотность ионного заряда ρ , а второе — вектор электрического смещения **D** и ρ

$$\operatorname{div}\delta \mathbf{I} = -\partial \rho / \partial t; \tag{9}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho. \tag{10}$$

Для 1D-наноструктуры ток смещения Максвелла на потенциальном барьере $\eta_{j, j+1}$ можно определить через производную по времени от *x*-компоненты ($D_{j+1, j}$) вектора электрического смещения **D**, т. е.

$$\delta I_{Di, i+1}(t) \equiv \partial D_{i+1, i}/\partial t. \tag{11}$$

Расчеты показывают, что условие (8) выполняется для любых барьеров $\eta_{i, i+1}$ с погрешностью <10⁻⁵ %.

На рис. 2 и 3 для двух потенциальных барьеров (j = 4 и 5) высотой $\eta_{4,5} = 0,3$ эВ и $\eta_{5,6} = 0,7$ эВ по-



Рис. 2. Изменение токов и напряжения на барьере $\eta_{4,5} = 0,3$ эВ модельной 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре:

 $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ (*j* = 1, 3, 4, 9, 17, 18 и 20), $\eta_{j,j+1} = 0,4$ эВ (*j* = 6 и 7), $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ (*j* = 11 и 12), $\eta_{j,j+1} = 0,6$ эВ (*j* = 14 и 15) и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ (*j* = 2, 5, 8, 10, 13, 16 и 19). Частота генератора тока $\omega/2\pi = 2$ Гц: *I* — плотность тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ (*j* = 4); *2* — плотность тока, поддерживаемая генератором на концах наноструктуры (δI_1 и δI_{21}): *4* — напряжение *u*_{5, 4} между минимумами потенциального рельефа *x*₄ и *x*₅ (величина дана в произвольном масштабе). На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре



Рис. 3. Изменение токов и напряжения на барьере $\eta_{5,6} = 0,7$ эВ модельной 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре: $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ $(j = 1, 3, 4, 9, 17, 18 и 20), \eta_{j,j+1} = 0,4$ эВ (j = 6и 7), $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ $(j = 11 и 12), \eta_{j,j+1} = 0,6$ эВ (j = 14 и 15) и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ (j = 2, 5, 8, 10, 13, 16 и 19). Частота генератора тока $\omega/2\pi = 2$ Гц: I — плотность тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ (j = 5); 2 — плотность тока, поддерживаемая генератором тока на электродах наноструктуры $(\delta I_1 u \delta I_{21}); 4$ — напряжение $u_{6,5}$ между минимумами потенциального рельефа x_5 и x_6 (величина дана в произвольном масштабе). На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре

казаны графики временных зависимостей токов смещения Максвелла $\delta I_{Dj, j+1}$, токов ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}$ и напряжений $u_{j+1, j}$ между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} в модельной 1D-наноструктуре. Для сравнения показан также ток $\delta I_1 = \delta I_{21} \propto \sin \omega t$, поддерживаемый генератором тока на границах наноструктуры.

Из рис. 2 и 3 следует, что для всех барьеров $\eta_{j, j+1}$ ток смещения $\delta I_{Dj, j+1}$ опережает по фазе все осталь-

ные величины: ток генератора $\delta I_M(t)$, ток ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}$ и напряжение $u_{j+1,j}$ между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} . При повышении частоты ω внешнего воздействия сдвиги фаз возрастают по абсолютной величине, а амплитуды токов $\delta I_{j, j+1}$ и напряжений $u_{j+1, j}$ уменьшаются. Однако у высоких барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,7$ эВ сдвиг фаз между $\delta I_{j, j+1}$ и $u_{j+1, j}$ остается близким к нулю и отношение $\delta I_{j, j+1}/u_{j+1, j}$ не зависит от t и ω , т. е. выполняется закон Ома. Удельная ионная проводимость σ наиболее высоких барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,7$ эВ равна $\approx 2,1 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹ м⁻¹ при 300 К. Невысокие барьеры слабо влияют на величины $\sigma_{j, j+1}$ барьеров, имеющих наибольшую высоту, но обратное влияние является значительным. Этот вопрос рассматривается более подробно в следующих параграфах.

Введение тока смещения Максвелла на потенциальном барьере открывает возможности применения к наноструктурам с БИТ системы уравнений электромагнитного поля Максвелла.

Закон Ома

Расчетные значения удельной ионной проводимости для одиночных высоких барьеров $\eta_{10,11}$, окруженных в модельных 1D-наноструктурах рядом более низких барьеров одинаковой высоты $\eta_{j, j+1}$ ($j \neq 10$) свидетельствуют о выполнении закона Ома в диапазоне высот барьеров 0,2...0,7 эВ (рис. 4). Величины $\sigma_{10,11} \equiv \delta I_{10,11}(t)/u_{11,10}$ (при температуре 300 K) рассчитаны в частотном диапазоне внешнего воздействия 7...700 000 Гц.

Исследуемые наноструктуры имели единственный высокий барьер в окружении более низких барьеров одинаковой высоты (вставка на рис. 4), а именно, высокий барьер $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ, или 0,6 эВ, или 0,5 эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,3$ эВ); а также $\eta_{10,11} = 0,4$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,2$ или 0,3 эВ); $\eta_{10,11} = 0,3$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,2$ или 0,3 эВ); $\eta_{10,11} = 0,3$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,2$ или 0,3 эВ); $\eta_{10,11} = 0,2$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,2$ эВ); $\eta_{10,11} = 0,2$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j + 1} = 0,1$ эВ). Вычисленные удельные проводимости $\sigma_{10,11}$ (отмечены звездочками на рис. 4) имели следующие значения:

$$\begin{array}{l} 2,1\cdot 10^{-9}\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,7\ \mathrm{sB}),\\ 1,1\cdot 10^{-7}\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,6\ \mathrm{sB}),\\ 5,2\cdot 10^{-6}\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,5\ \mathrm{sB}),\\ 2,7\cdot 10^{-4}\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,4\ \mathrm{sB}),\\ 1,4\cdot 10^{-2}\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,3\ \mathrm{sB})\ \mathrm{m}\\ 0,71\ \mathrm{Om}^{-1}\cdot \mathrm{m}^{-1}\ (\text{для }\eta_{10,11}=0,2\ \mathrm{sB}). \end{array}$$

Экстраполяция дает для $\eta_{10,11} = 0,1$ эВ значение $\sigma_{10,11} \approx 30 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (0,3 Om $^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$), что соответствует литературным данным по ионной проводимости передовых суперионных проводников. Например, в кристаллах семейства RbAg₄I₅ энергия актива-



Рис. 4. Расчетные значения удельной ионной проводимости $\sigma_{10, 11}$ (помечены звездочками) для одиночного высокого барьера $\eta_{10, 11}$, окруженного более низкими барьерами одинаковой высоты. Температура 300 К.

На вставке — профиль потенциального рельефа с $\eta_{10, 11} = 0,7$ эВ и $\eta_{j, j+1} = 03$ эВ (для $j \neq 10$)



Рис. 5. Совпадение фаз ионного тока и напряжения на высоком барьере в модельной 1D-наноструктуре (частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц):

I — плотность ионного тока $\delta I_{10, 11}(t)$ через потенциальный барьер $\eta_{10,11} = 07$ эВ (произвольный масштаб); 2 — напряжение $u_{11,10}(t)$ между минимумами потенциального рельефа x_{10} и x_{11} (произвольный масштаб); 3 — удельная ионная проводимость $\sigma_{10,11} \equiv \delta I_{10,11}(t)/u_{11,10}$ барьера высотой $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ, окруженного в наноструктуре одинаковыми барьерами меньшей высоты $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ (выполнение закона Ома). На вставке — профиль потенциального рельефа в модельной 1D-наноструктуре

ции проводимости $\approx 0,1$ эВ, а $\sigma \approx 30 \text{ См}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300 К [23, 24].

Как видно из рис. 5 величина $\sigma_{10,11}$, вычисляемая как отношение мгновенных значений плотности ионного тока $\delta I_{11,10}(t)$ и напряженности электрического поля между минимумами потенциального рельефа x_{10} и x_{11} , не зависит от t, что подтверждает выполнение закона Ома для высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ.

На рис. 6 показано, что величины $\sigma_{j, j+1} \equiv \delta I_{j, j+1}(t)/u_{j+1, j}(t)$ для барьеров малой высоты $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ (j = 6, 7, 8, и 9) не имеют определенного значения, так как зависят от фазы (от t) и



Рис. 6. Поведение отношений $\sigma_{j, j+1} = \delta I_{j, j+1}(t)/u_{j+1, j}(t)$ для барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ (j = 6, 7, 8 и 9), расположенных на разном расстоянии от высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ:

1 — плотность тока, задаваемого на границах наноструктуры генератором тока (частота $\omega/2\pi = 3$ Гц, произвольный масштаб); *2* — поведение отношения $\sigma_{9,10} = \delta I_{9,10}(t)/u_{10,9}(t)$ для барьера $\eta_{9,10} = 0,3$ эВ; *3* — поведение отношения $\sigma_{8,9} = \delta I_{8,9}(t)/u_{9,8}(t)$ для барьера $\eta_{8,9} = 0,3$ эВ; *4* — поведение отношения $\sigma_{7,8} = \delta I_{7,8}(t)/u_{8,7}(t)$ для барьера $\eta_{7,8} = 0,3$ эВ; *5* — поведение отношения $\sigma_{6,7} = \delta I_{6,7}(t)/u_{7,6}(t)$ для барьера $\eta_{6,7} = 0,3$ эВ. На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре

от индекса *j* (от расстояния до высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ). Поэтому для малых барьеров понятие удельной ионной проводимости не может быть введено. Два вертикальных выброса на рис. 6 соответствуют моменту *t*, когда величины $\sigma_{j,j+1} \equiv \delta I_{j,j+1}(t)/u_{j+1,j}(t)$ становятся неопределенными при $u_{j+1,j} \rightarrow 0$. В следующем параграфе дана оценка взаимного влияния барьеров в исследуемых наноструктурах.

Таким образом, в компьютерных экспериментах на модельных 1D-наноструктурах обнаружено, что ионный транспорт через наиболее высокие потенциальные барьеры η следует закону Ома. Экстраполяция значений динамической ионной проводимости барьеров дает при $\eta \rightarrow 0,1$ эВ значения, которые близки к проводимости передовых суперионных проводников, имеющих энергию активации ионной проводимости, равную 0,1 эВ. Это свидетельствует о правильности предложенного структурно-динамического подхода к детальному описанию процессов БИТ на наномасштабе.

Закон Кирхгоффа для последовательной цепочки барьеров в наноструктуре

Ион-транспортные характеристики модельных 1D-наноструктур определяются высотой $\eta_{j,j+1}$ барьеров, их числом и последовательностью в наноструктуре. На рис. 7 показаны модули $|Z_{j,j+1}|$ комплексных импедансов барьеров $\eta_{j,j+1}$, где импеданс отдельного барьера $Z_{i,j+1}$ определяется выражением

$$Z_{j, j+1} \equiv V_{j, j+1} \exp(\mathbf{i}\omega t + \mathbf{i}\varphi_{j, j+1}) / \delta I \exp(\mathbf{i}\omega t),$$
(12)



Рис. 7. Модули импедансов $|Z_{j, j+1}|$ барьеров $\eta_{j, j+1}$ для модельной 1D-наноструктуры:

I — высота барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,7$ эВ для j = 9, 10, 11, 12 (остальные барьеры $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц; *2* — высота барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j, j+1} = 0,3$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц; *3* — высота барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,5$ эВ для j = 9, 10, 11, 12 (остальные барьеры $\eta_{j, j+1} = 0,5$ эВ для j = 9, 10, 11, 12 (остальные барьеры $\eta_{j, j+1} = 0,2$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 10$ Гц; *4* — высота барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,5$ эВ для j = 9, 10, 11, 12 (остальные барьеры $\eta_{j, j+1} = 0,2$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 10$ Гц; *4* — высота барьеров $\eta_{j, j+1} = 0,2$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 100$ кГц. На вставке — профили потенциального рельефа в наноструктуре для случаев *I* и *2*

где $V_{j, j+1}$ — амплитуда напряжения между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} ; δI — амплитуда плотности тока, задаваемого генератором тока на границах наноструктуры; $\varphi_{j, j+1}$ — сдвиг фаз между внешним током и напряжением между соседними минимумами потенциального рельефа.

Для мгновенных значений тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj, j+1}$ и тока ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}$ справедливо условие (8), т. е. равенство току внешнего воздействия.

Из рис. 7 видно, что модули импедансов малых барьеров $\eta_{j, j+1}$ с индексом j, находящихся вблизи высокого барьера η_{j^*, j^*+1} с индексом j^* , например, $\eta_{10,11} = 0.7$ эВ, с импедансом Z^* , принимают значения $|Z_{j, j+1}|$, которые изменяются по экспоненциальному закону в зависимости от расстояния до высокого барьера, которое может быть выражено как $\Delta|j - j^*|$), т. е.

$$|Z_{j, j+1}| \approx Z^* \exp(-k|j-j^*|)), \tag{13}$$

где безразмерный коэффициент $k \sim 1,5$. Высокие барьеры слабо влияют друг на друга, например, модуль одиночного высокого барьера только на $\approx 5\%$ меньше модуля любого из барьеров такой же высоты, образующих группу, например, из четырех барьеров.

При анализе данных компьютерных экспериментов обнаружено, что в модельных наноструктурах выполняется закон, аналогичный закону Кирхгоффа для последовательной цепочки электронных компонентов:

$$\sum_{j} Z_{j,j+1} = Z, \tag{14}$$

где импедансы барьеров $Z_{j, j+1}$, определяются формулой (12), а импеданс всей наноструктуры Z — формулой (6). Для исследованных наноструктур погрешность выполнения закона (14) была < 0,1 %.

Явление "почти постоянных потерь" ("near constant loss")

Явление "почти постоянных потерь" — "near constant loss" наблюдают в разупорядоченных твердых телах при изучении поведения проводимости образцов на переменном токе. Явление состоит в том, что в двойном логарифмическом масштабе ионная проводимость возрастает почти линейно с увеличением частоты ω (тангенс угла наклона \approx 1) в достаточно широком частотном диапазоне [10]. В этом режиме диэлектрические потери образцов почти не зависят от ω .

Рассматриваемое явление экспериментально исследуют методом импедансной спектроскопии. Анализ данных часто проводят в терминах Re- и Im-компонент адмитанса — величины, обратной импедансу Z экспериментальной ячейки [9]:

$$[Z(\omega)]^{-1} = [1/R(\omega)] - \mathbf{i}[\omega C(\omega)] =$$

= $(A/d) \{ \sigma(\omega) - \mathbf{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega) \},$ (15)

где A/d определяется геометрией ячейки, а $C(\omega)$ — частотно-зависимая емкость. Типичные частотные зависимости взаимно комплементарных величин проводимости $\sigma(\omega)$ и диэлектрической восприимчивости $\varepsilon(\omega)$ разупорядоченных твердых тел с ионной проводимостью представлены на графиках в обзорах [8, рис. 3, *а* и 9, рис. 2].

Поведение $\sigma(\omega)$ обычно интерпретируют в терминах временной зависимости среднеквадратичных смещений ионов $\langle r^2(t) \rangle$. При $t \to \infty$ величина $\langle r^2(t) \rangle \propto t$, что соответствует диффузионному перемещению ионов на достаточно большие расстояния. Режиму "почти постоянных потерь" соответствует предел $t \to 0$, при этом поведение $\sigma(\omega)$ связывают с зависимостью $\langle r^2(t) \rangle \propto \ln(t)$ [9]. Полагают, что этот режим обусловлен различными видами движения ионов (квазивибрационное, ангармоническое) [9], или "still not fully understood low-energy excitations present in all disordered materials", "including materials without ions" [8], во многих работах обсуждают вклад перескоков ионов внутри малых кластеров [8, 10]. Ни в одном из перечисленных обзоров явление "почти постоянных потерь" не связывается с токами смещения Максвелла.

Очевидно, что экспериментальные данные $\sigma(\omega)$ и $C(\omega) \propto \varepsilon(\omega)$ [8—10] являются результатом усреднения движения ионов в сложном потенциальном рельефе, который может быть охарактеризован



Рис. 8. Частотная зависимость Re- и Im-компонент адмитанса $[Z(\omega)]^{-1}$, выраженные как удельная проводимость $\sigma(\omega)$ и плотность емкости $C(\omega) \propto \varepsilon(\omega)$, для двух модельных наноструктур, обозначенных, как A и E:

I — величина σ(ω) наноструктуры *A*; *2* — величина σ(ω) наноструктуры *Б*; *3* — величина *C*(ω) наноструктуры *A*; *4* — величина *C*(ω) наноструктуры *Б*; *5* — режим почти постоянных потерь, tg угла наклона ≈1. На вставке *A* — профиль потенциального рельефа в наноструктуре, соответствующей графикам *I* и *3*; на вставке *Б* — профиль потенциального рельефа в наноструктуре, соответствующей графикам *2* и *4*

плотностью распределения барьеров по величине η . Расчет зависимостей $\sigma(\omega)$ и $C(\omega)$ в рамках структурно-динамической модели для двух "разупорядоченных" модельных наноструктур, различающихся набором потенциальных барьеров, представлен на рис. 8. Графики Re- и Im-компонент адмитанса $[Z(\omega)]^{-1}$ демонстрируют тот же тип поведения, который характерен для экспериментальных данных по $\sigma(\omega)$ и $\varepsilon(\omega)$ разупорядоченных тел (см. рис. 3, *а* в [8] и рис. 2 в [9]).

На рис. 9 показана частотная зависимость отношения ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости для барьеров $\eta_{j, j+1}$ разной высоты модельной 1D-наноструктуры. Вычислительный эксперимент показывает, что с повышением ω в режиме "почти постоянных потерь" уменьшается концентрация катионов, способных преодолеть потенциальный барьер определенной высоты $\eta_{j, j+1}$ за полупериод внешнего воздействия. Такой "диэлектрический" механизм поведения сначала действует только на самом высоком барьере, а при повышении ω распространяется и на барьеры меньшей высоты. В режиме "почти постоянных потерь" отношение амплитуд токов ионной проводимости и токов смещения Максвелла удовлетворяют неравенству

$$\delta I_{j, j+1} / \delta I_{Dj, j+1} \ll 1,$$
 (16)

а производная логарифма $\log(\delta I_{Dj, j+1}/\delta I_{j, j+1})$ по ω принимает значения:

$$d(\log(\delta I_{Dj, j+1} / \delta I_{j, j+1})) / d(\log \omega) \approx 1.$$
 (17)



Рис. 9. Изменение отношения ток смещения Максвелла $\delta I_{Dj, j+1}$ /ток ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}$ в частотном диапазоне $10^{-1}...10^5$ Гц для потенциальных барьеров η_{*i*, *j* + 1} разной высоты модельной 1D-наноструктуры:



Такие же значения имеет тангенс угла наклона графика расчетных значений функции $\sigma(\omega)$ для модельной наноструктуры (рис. 8).

Таким образом, в компьютерном эксперименте выявлено, что причиной режима "почти постоянных потерь" является переход вещества в состояние диэлектрика, т. е. практически полное отсутствие ионов подвижного сорта, способных преодолевать потенциальные барьеры. В этих условиях проводимость модельной наноструктуры полностью определяется, в соответствии с формулой (8), токами смешения Максвелла.

Выводы

Развиваемый структурно-динамический подход в наноионике, включающий

- закон Ома для наиболее высоких барьеров;
- аналог закона Кирхгоффа для импедансов;
- экспоненциальный закон влияния процессов, протекающих на высоких барьерах, на величины импедансов низких барьеров;
- понятие тока смешения Максвелла на потенциальном барьере;
- раскрытие механизма возникновения режима "почти постоянных потерь" для модельных 1Dнаноструктур, можно рассматривать как шаг на пути построения канонической теории быстрого ионного транспорта на наномасштабе.

Список литературы

1. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий // Нано- и микросистемная техника 2008. № 10. C. 2–11.

2. Despotuli A. L., Andreeva A. V. A short review on deepsub-voltage nanoelectronics and related technologies // Int. J. Nanoscience. 2009. V. 8. N 4. P. 389-402.

3. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы // Российские нанотехно-логии. 2010. Т. 5, № 7. С. 89—99.

4. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Advanced carbon nanostructures for advanced supercapacitors: what does it mean? Nanoscience and Nanotechnology Lett. 2011. V. 3. P. 119-124.

5. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nano-ionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60 (4). P. 275–278.
6. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics

of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 306-314

7. Baldo M. Introduction to Nanoelectronics, MIT Open Course Ware Publication, 2011. 261 p. URL: http://ocw.mit.edu/courses/ electrical-engineering-and-computer-science/6-701-introduction-to-nanoelectronics-spring-2010/readings/ MIT6_701S10_notes.pdf 8. Dyre J. C., Maass P., Roling B., Sidebottom D. L.

Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. P. 046501.

9. Sidebottom D. L. Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 999–1012.

10. Macdonald J. R. Addendum to "Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids" // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Р. 101101.
11. Бейелер Ч. У., Брюэш П., Пьетронеро Л., Шнейдер В. Р., Штвестер Р. Обобщение история почетать на поч

Штреслер Э. Обобщенная модель решеточного газа в супер-ионных проводниках // Физика суперионных проводников. Рига: Зинатне. 1982

12. Ланкин А. В., Норман Г. Э., Стегайлов В. В. Атомистическое моделирование взаимодействия электролита с графитовыми наноструктурами в перспективных суперкон-денсаторах // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 6. С. 877–885.

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

14. Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. Fast ion conduction character and ionic phasetransitions in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite-polybasite group // Phys. Chem. Minerals 2006. V. 33. P. 677–690.

15. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Модель, метод и формализм нового подхода к описанию процессов ионного транспорта на блокирующих гетеропереходах твердый электролит/электронный проводник // Нано- и микросистем-ная техника. 2012. № 9. С. 16—21. 16. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Компьютерное моде-

лирование на субнанометровом масштабе ион-транспортных характеристик блокирующих гетеропереходов электронный проводник/твердый электролит // Нано- и микро-системная техника. 2012. № 11. С. 15–23.

17. Gustafson K. Detailed balance // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1424. P. 121-132.

18. Schnakenbeg J. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 571-585

19. Macdonald D. D. Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 1376–1388.

20. Эйхенвальд А. А. Теоретическая физика. Электромагинтное поле. М.: Либроком, 2011. 21. Edwards B., Engheta N. Experimental verification of

displacement-current conduits in metamaterials-inspired optical circuitry // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 193902.

22. Barlett D. F., Gengel G. Measurement of quasistatic Maxwell's displacement current // Phys. Rev. A 1989. V. 39. N 3. P. 938-945.

23. Bradley J. N., Greene P. D. Relationship of structure and ionic mobility in solid MAg_4I_5 // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 2516-2521

24. Кукоз Ф. И., Деспотули А. Л. Аномалии ионной электропроводности и температурные фазовые переходы Ag₄RbI₅ // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2491—2492.

Моделирование и конструирование МНСТ

УДК 621.3.049.77.002

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

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА В КОНСТРУКЦИЯХ РЕЗИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Поступила в редакцию 22.11.2012

Дан обзор физико-технологических проблем проектирования элементов резистивной энергонезависимой памяти (ReRAM) с использованием бинарных соединений подгруппы титана. Большинство из приведенных результатов исследований имеет прикладной характер и предназначено для использования в промышленном производстве. Для оптимизации конструктивно-технологических решений мемристоров следует акцентировать внимание на решении проблем, связанных с построением модели фазового перехода металл—изолятор.

Ключевые слова: энергонезависимая резистивная память (ReRAM), подгруппа титана, бинарные соединения, диоксид титана, нитрид титана

Введение

Интерес к соединениям металлов подгруппы титана актуализировался в связи с использованием для формирования активной области элементов резистивной энергонезависимой памяти (ReRAM) диоксида титана TiO₂ [1].

В подгруппе титана наиболее распространенным является титан (Ті, его содержание в земной коре составляет около 0,2 %). Металлы цирконий и гафний (Zr и Hf) можно назвать "редкими" — их доля составляет, соответственно, $3 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ %. 104-й элемент периодической системы, относящийся к подгруппе титана, — резерфордий (Rf, до 1997 г. курчатовий Ku) — практического применения не имеет (известно девять изотопов; предсказанные химические свойства близки к гафнию). Металлы подгруппы титана являются важнейшими конструкционными материалами для изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях. Градация цен

металлических Zr и Hf по отношению к Ti составляет, ориентировочно, 1:10:35 [2].

Металлы подгруппы титана можно отнести к тугоплавким — их температура плавления находится в пределах 1668...2233 °С. Для нанесения пленок этих металлов методами ФОГВ (физического осаждения из газовой фазы в вакууме) применяют лазерное и электронно-лучевое испарение, ионно-плазменное распыление на постоянном токе [3]. Удельное электрическое сопротивление пленок толщиной 0,15 мкм, полученных магнетронным распылением литых мишеней из высокочистых металлов подгруппы титана, превышает удельное сопротивление исходного материала до полутора раз [4].

Свойства пленок диоксида титана

Переходные металлы, к которым относятся и металлы подгруппы титана, проявляя переменную валентность в соединениях с кислородом, образуют, как правило, целый ряд оксидов, имеющих широкий спектр физических свойств. В частности, по типу проводимости эти вещества могут быть как диэлектриками или полупроводниками, так и металлами.

В системе Ті—О существует целый ряд оксидов: субокислы, ТіО (металлический тип проводимости), Ti₂O₃, гомологическая группа (фазы Магнели) Ti_nO_{2n-1} (n = 3...10) и TiO₂ [5]. Диоксид титана имеет три кристаллические модификации: рутил, анатаз, брукит. Наиболее термодинамически стабильным является ругил — полупроводник с $E_g = 3,7$ эВ и удельным сопротивлением $\rho = 3 \cdot 10^5$ Ом · м [6].

Получение и исследование тонких пленок диоксида титана в электронной технике первоначально было ориентировано на создание тонкопленочных конденсаторов большой удельной емкости [7—9], однако разработанные элементы имели большие значения тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) и температурного коэффициента емкости [10].

Из эмпирического уравнения Геверса, которое описывает зависимость температурного коэффициента емкости от диэлектрической проницаемости пленочных материалов с малыми потерями ($tg\delta \leq 0,001$) следует, что наилучшие показатели стабильности обеспечивают материалы с диэлектрической проницаемостью ε , равной 1 (вакуум), 4 (кварц) и около 20 [11]; при создании тонкопленочных конденсаторов с большой удельной емкостью на следующих этапах исследовали в основном полу-

торные оксиды редкоземельных элементов La_2O_3 ($\epsilon = 20,8$) и Nd_2O_3 ($\epsilon = 19,7$) [12].

Диоксид титана является одним из перспективных материалов среди прозрачных проводящих оксидов [13]. Пленки прозрачны в видимой (прозрачность не менее 90 %) и ближней ИК областях. Пленки TiO_2 , выдерживающие излучение высоких энергий, применяют для изготовления зеркал холодного света, ИК зеркал, делителей световых пучков и приборов фотоэлектрической техники, в том числе и высокоэффективных солнечных элементов [13—17].

Диоксид титана, благодаря своей высокой фотокаталитической активности, позволяет реализовать процессы, в результате которых происходит фотоиндуцированное очищение воздуха и воды от вредных органических сложных соединений. Несомненным достоинством пленочного фотокатализатора является его компактность и возможность за счет применения светодиода использовать в местах, недоступных для солнечного света. Покрытия на основе оксида титана известны как обладающие свойствами фотокаталитической самоочистки; их можно осаждать с помощью различных физических и химических методов [18—30].

На основе тонких пленок гидратированного оксида титана возможна реализация процессов фотокаталитической литографии, с помощью которой возможно формирование токопроводящих дорожек (с разрешением 5 мкм) и других элементов схемы без использования процессов осаждения в вакууме и фоторезистов [31]. В настоящее время рассматривается возможность использования оксида титана в качестве фоторезиста, работающего в области вакуумного ультрафиолетового излучения (эксимерный ArF-лазер, длина волны 193 нм) [32].

При переходе к топологическим нормам менее 45 нм ввиду необходимости снижения токов утечки через тонкие слои подзатворного диэлектрика полевых транзисторов необходима замена диоксида или оксинитрида кремния в затворных структурах на материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью [33—37]. Для увеличения физической толщины диэлектрика без потери управляющих свойств затвора транзистора активно рассматривают в качестве таких материалов так называемые *high-k* диэлектрики — оксиды гафния, циркония, лантана, титана [38—46].

Выбор оксида титана в качестве подзатворного диэлектрика объясняется тем, что этот материал имеет исключительно высокую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 50...86$). Несмотря на относительно узкую запрещенную зону ($E_g = 1,5$ эВ) и потенциальный барьер 0,3 эВ для носителей заряда, слой TiO₂ в сочетании со слоем SiO₂, ширина запрещенной зоны которого составляет ~9 эВ, может образовать эффективный подзатворный диэлектрический стек [34]. Уникальные свойства пленок TiO₂ инициировали развитие методов син-

теза и модификации пленок ZrO_2 и HfO₂, а также структур на их основе; некоторые результаты представлены в работах [47—57].

Переключение в структурах ReRAM

Для интерпретации эффектов электрического переключения (резкого, значительного и обратимого изменения проводимости системы под действием приложенного электрического поля) в структурах ReRAM достаточно широко используется концепция перехода металл—полупроводник или металл—изолятор в различных вариантах. Параметры перехода (температура, ширина петли гистерезиса, скачок о при переходе и др.) зависят от различных факторов, в частности, от стехиометрии, наличия примесей и дефектов.

Сложность теоретического описания фазового перехода металл—изолятор (ФПМИ) в соединениях *d*металлов связана с необходимостью детального анализа симметричных свойств атомной структуры, изучения конкретного электронного спектра и влияния на него электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий. Возможные пути построения модели ФПМИ в настоящее время только намечаются — существует целый ряд различных теорий [58—62].

Фазовый переход металл-изолятор наблюдается в трех оксидах титана: Ti₂O₃, Ti₃O₅ и Ti₄O₇. В Ті₂О₃ переход носит плавный характер и происходит в диапазоне температур 400...600 К. В низкотемпературной фазе Ti₂O₃ — собственный полупроводник; $E_g = 0,02...0,06$ эВ [5]. При ФПМИ симметрия не меняется, и при всех температурах этот оксид остается ромбоэдрическим и изоструктурным с а-корундом [6]. С повышением температуры длина оси с увеличивается, а оси а уменьшается, поэтому в районе 400...600 К наблюдается аномальное увеличение отношения с/а. В полупроводниковой фазе уровень Ферми находится посередине между полностью заполненной и пустой зонами, возникающими при расщеплении 3*d*-уровня титана в аксиальном кристаллическом поле. При повышении температуры расстояние Ti—Ti вдоль оси *с* увеличивается, расщепление уровней уменьшается, что приводит к пересечению зон, т. е. к переходу в металлическое состояние. Следовательно, ФПМИ в Ti₂O₃ существенным образом связан с изменением структуры, однако электронные эффекты также играют определенную роль: кулоновские взаимодействия (как внутри каждой зоны, так и между зонами) тоже приводят к сдвигу зон и дестабилизации изоляторного состояния.

В Ti₃O₅ при переходе происходит изменение симметрии структуры от псевдорутильной к моноклинной [6]. ФПМИ в Ti₄O₇ носит двухступенчатый характер: при T = 130...140 К осуществляется переход полупроводник—полупроводник, а при 150 К переход в металлическое состояние [6]. Измерение скрытой теплоты перехода показывает, что примерно половина энергии связана с изменениями в электронной подсистеме, а другая половина — с изменениями в решетке.

Единый подход к моделям, описывающим функционирование мемристорных структур, в настоящее время отсутствует и для объяснения причин резистивного переключения используют различные физические явления [63]:

 влияние направления вектора спонтанной поляризации сегнетоэлектрика на сопротивление приэлектродных барьеров Шоттки и на значение стимулированного фотонами туннельного тока через сверхтонкие пленки;

 влияние на параметры барьеров электромиграции дефектов;

— инжекция и эмиссия носителей;

— искривление зон за счет носителей заряда на ловушках в объеме и на поверхности диэлектрика;

 образование и разрушение тонких проводящих нитей в объеме диэлектрика.

Конструктивные особенности мемристорных структур на основе оксидов переходных металлов

Пороговые характеристики мемристорных структур на основе оксидов переходных металлов практически не зависят от площади *d* верхнего электрода и материала контакта [64]. Однозначная зависимость U_{Π} от *d* тоже отсутствует, однако среднее пороговое поле $E_{\Pi} = U_{\Pi}/d$ по порядку величины почти одинаково для всех структур и составляет $10^5...10^6$ В/см. Пороговое напряжение уменьшается с ростом температуры, однако узкий диапазон температур в большинстве случаев не позволяет сделать выводы о характере зависимости $U_{\Pi}(T)$. Еще одна отличительная особенность переключения в оксидах *d*-металлов — это то, что образцы могут быть как аморфными, так и поликристаллическими.

На рисунке представлены типовые варианты конструкций мемристорных структур.

Активная среда конструкции, приведенной на рисунке (поз. 1*a*) представляет собой слой (50 нм) диоксида титана, один участок которого состоит из изолирующего диоксида титана, а другой участок слегка обеднен кислородом; это является первой, описанной в литературе, практической реализацией мемристора [1]. В ReRAM с активной областью NiO/TiO₂ (поз. 1*б*) добавка к оксиду никеля титана позволила понизить силу тока (до 100 мА) в транзисторе, требуемую для осуществления операций стирания, а время стирания памяти уменьшилось в 10^4 раз и составило около 5 нс [65].

В работах [66, 67] рассмотрены конструкции, в которых в целях улучшения характеристик переключения и увеличения продолжительности нахождения в устойчивом положении активная среда мемристора выполнена трехслойной (поз. 2 на рисунке). Слои активной среды мемристора на основе



Варианты конструкций мемристорных структур

металлов смешанной валентности [66], примыкающие к электродам, являются стехиометрическими оксидами переходных металлов (Ті, Zr, Hf и др.), а расположенный между ними слой представляет собой фазы Магнели, включающие анионы, выбранные из группы O, N, P, S, Cl, Br и их комбинаций. Стехиометрические же оксиды содержат примеси, являющиеся анионными вакансиями.

Наибольшее число работ посвящено исследованию переключения в структурах с однослойной активной средой [68—73]. В работе [68] рассмотрены структуры типа Pt/TiO₂/Pt и Ag/TiO₂/Pt. Слои TiO₂ толщиной 35 нм получали распылением титановой мишени в смеси аргона и кислорода в отношении 10:1. Установлено, что высота барьера металл—TiO₂ играет важную роль в характере переключения и в зависимости от значения работы выхода TiO₂ и металла можно наблюдать либо униполярное переключение с мягким пробоем, либо биполярное переключение с отсутствием пробоя. Поперечное сечение проводящей нити составляет около 3 нм, причем на катодной стороне нить имеет большую ширину. В работе [69] отмечено, что в униполярном режиме переключения низкоомное состояние обусловлено металлическими каналами из Ti_4O_7 размерами ~10 нм в пленке TiO_2 (со структурой анатаза), в то время как в высокоомном состоянии эти каналы рассредоточены. В биполярной операции канал Ti_4O_7 имеет ширину ~100 нм.

В работе [70] при формировании структур $Pt/TiO_{2-x}/Pt$ слои TiO_{2-x} (50 нм) получали высокочастотным распылением из керамических мишеней TiO_x с варьированием парциального давления кислорода в диапазоне 0...70 %. При содержании в газовой смеси кислорода 0, 50 и 70 % получались пленки состава $TiO_{1,39}$, $TiO_{1,85}$ и $TiO_{1,9}$, соответственно. От содержания кислорода в слое TiO_{2-x} сильно зависят переключающие напряжения. Наилучшие результаты получены для образца, для которого при распылении содержание кислорода в газовой смеси составило 40 %.

Введение в активную среду TiO_2 кобальта (3 %) увеличивает число кислородных вакансий; в таких пленках наблюдается смещение от униполярного до биполярного переключения, что отсутствует в нелегированных бинарных окисных материалах. Многоуровневое переключение связано с формированием ловушек CoO_x , TiO_{2-x} , Co_x — Ti_{1-x} — O_2 [71].

Электроды в мемристорных структурах

Применение платины в качестве электродов в мемристорных структурах было характерно для начального этапа исследований. Применение платины для изготовления электродов ячейки устройства ReRAM неудобно ввиду известных организационно-технических проблем, необходимости использования для жидкостного травления очень агрессивного травителя (царская водка); плазмохимическое травление Pt с использованием маски из SiO₂ осуществляется в газовых средах SF₆, Ar/CF₄, Ar/CF₄/Cl₂ [74—75].

В настоящее время в качестве электродов используют пленки металлов и материалов с металлическим типом проводимости. Например, использование электродов из оксида индия, легированного оловом (ITO), позволяет реализовать прозрачную резистивную память произвольного доступа (TRRAM); при общей толщине структуры ITO/TiO₂/ITO 240 нм (толщина слоя TiO₂ составляет 90 нм) коэффициент пропускания в видимом диапазоне длин волн (400...800 нм) составляет более 80 % [73].

Особо следует обратить внимание на применение в качестве электродного материала нитрида титана. Нитрид титана — соединение состава TiN_x (x = 0.58...1,00), весьма устойчиво к коррозии, имеет высокую износоустойчивость. В микроэлектронике нитрид титана применяется в качестве диффузионных барьеров при традиционной алюминиевой и медной металлизации, для металлических затворов в КМОП-приборах нового поколения на Si, Ge и GaAs, в качестве избирательных по длине волны оптических пленок в тонкослойных электролюминесцентных дисплеях и других микроэлектронных устройствах [76—79].

Область гомогенности TiN очень широка, поэтому свойства TiN сильно зависят от количества азота в нитриде [80]. При высокой скорости осаждения в пленках может быть получена очень мелкозернистая и, следовательно, очень искаженная структура, содержащая метастабильные фазы, в то время как при низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая структура. Микротвердость пленок TiN изменяется в широких пределах (20...40 ГПа) в зависимости от содержания азота и структурных особенностей. Большая твердость конденсированного TiN является следствием высокого уровня внутренних напряжений. Покрытия, полученные физическими методами, обычно находятся в состоянии сжатия и измеренные напряжения составляют 10⁹...10¹⁰ Па. Наличие таких напряжений подтверждается увеличением параметра решетки а. Для стехиометрических пленок наиболее часто приводят значение a = 0,425 нм (массивный стехиометрический нитрид титана упаковывается в решетку типа NaCl с постоянной решетки a = 0,4234 нм). Значение параметра решетки определяется рядом факторов: отмечают рост а с увеличением содержания азота, уменьшением толщины пленки, а также с ростом внутренних напряжений.

Удельное сопротивление массивного TiN при комнатной температуре 23 мкОм · см (для сравнения удельное сопротивление массивного титана составляет ~40...42 мкОм · см). TiN может переходить в сверхпроводящее состояние с критической температурой T_c до ~6 K [81, 82]. Кроме того было показано, что уменьшение содержания азота приводит к резкому понижению температуры перехода в сверхпроводящее состояние и изменению постоянной решетки.

В работе [83] исследовались свойства пленок нитрида титана толщиной от 100 до единиц нанометров, выращенных на подложке SiO₂ методом реактивного магнетронного напыления. Уменьшение толщины пленок в 10 раз (до 10 нм) привело к уменьшению T_c до 4,3 К. Аналогичное увеличение удельного сопротивления в нормальном состоянии при уменьшении толщины пленок TiN было обнаружено в работах [84, 85], при этом увеличение сопротивления пленки TiN в нормальном состоянии с 40 до 780 Ом привело к уменьшению T_c с 3,8 К до 1,75 К соответственно.

При уменьшении толщины пленок TiN [86, 87] наблюдалось уменьшение критической температуры $T_{\rm c}$ и увеличение сопротивления в нормальном состоянии. При достижении некоторой критической

толщины поведение пленок со сверхпроводящего сменилось на диэлектрическое. При температуре 70 мК и в магнитном поле с индукцией 0,9 Тл пленка нитрида титана ведет себя как обычный изолятор, при маленьких напряжениях демонстрируя даже согласие с законом Ома. Однако при понижении температуры до 20 мК при конечном напряжении сила тока резко устремляется к нулю, что означает бесконечное сопротивление. По сути, имеет место квантовое явление, полная противоположность сверхпроводимости, — сверхизоляция [88].

Структуры типа $\text{TiN}_x - \text{TiO}_2(10...60 \text{ нм}) - \text{Аg или}$ Сu(7...15 нм) — Ti (5...15 нм) — TiO₂ (10...120 нм) — TiN_x, нанесенные на стеклянные подложки, имеют коэффициент пропускания света в видимом диапазоне спектра T = 73 %, коэффициент отражения в инфракрасной области спектра R = 85 %; при этом общая толщина верхнего защитного слоя и подслоя из нитрида титана составляет 5...25 нм [89].

Для получения пленок TiN используют реактивное испарение, методы ионно-плазменного, ионнолучевого осаждения, атомарно-слоевого осаждения из химической фазы (ALCVD). Путем облучения азот-водородной плазмой пленок титана (100 нм), полученных электронно-лучевым испарением, при температуре 600...700 °С и дозах облучения 7,5 $\cdot 10^{18}$...3 $\cdot 10^{19}$ см⁻² можно сформировать пленки нитрида титана с удельным сопротивлением (50...60) мкОм · см [90]. Пленки ТіN в структурах типа Ir/TiO_x/TiN использовались для формирования термическим окислением в кислороде при давлении 0,13 Па ультратонкого слоя TiO_x (4 нм). Полученные резистивные структуры выдерживали 10⁶ циклов переключения импульсами длительностью 100 нс и обеспечивали сохранение состояния при температуре 85 °С в течение 10⁴ с [68].

Нитрид титана травят в горячих азотной и плавиковой кислотах; для удаления покрытий TiN с поверхности изделий из стекла, керамики, металла может быть использован водный раствор, содержащий 30 % перекиси водорода H_2O_2 и 1...10 % гидрокарбоната натрия NaHCO₃ [H16]. Размерную обработку пленок нитрида титана при изготовлении интегральных схем осуществляют методами плазмохимического травления, например в смеси четырехфтористого углерода и кислорода [91, 92].

Управление переключением зависит существенным образом от значения работы выхода как материала электрода, так и материала активной среды. В структурах $Pt/TiO_2/Al$ характеристики переключения определяются особенностями окислительно-восстановительных реакций на границе раздела Al—TiO₂; в случае электрода из TiN окислительный процесс отсутствует [72]. В структурах TiN/HfO₂/Hf/TiN при толщине слоя HfO₂ 5...10 нм слой Hf (2...10 нм) стабилизирует процесс биполярного переключения [93]. В структурах с активной средой из TiO₂ и слабого ионного проводника

TiO_{2 – x} ($x \le 0,2$) применяли электроды из Pt, Ru, W, TiN, WN < RuO₂, причем один из электродов включал в себя резервуар для допантов в виде дополнительного слоя между активной средой и электродом из таких металлов как Zr, Hf, Ti, Sc, Y, Nb, Ta, Mn [94].

Следует отметить, что при выборе методов синтеза и модификации слоев мемристорных наносистем необходимо уделять внимание учету шероховатости границ раздела, так как поверхностное рассеяние в тонких слоях является существенно квантовым эффектом [95, 96].

Заключение

Энергонезависимая резистивная память (ReRAM) как перспективный вид памяти [97, 98], интенсифицирующий развитие новых направлений в различных областях знаний, наряду с разработками в областях материаловедения и технологии формирования наноструктур требует создания приемлемых концепций моделирования фазовых переходов металл—изолятор.

Список литературы

1. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R., Williams S. R. The missing memristor found // Nature. 2008. 453. P. 80–83.

2. Подгруппа титана. URL: http://wikipedia.org/wiki/

3. Панфилов Ю. Нанесение тонких пленок в вакууме // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 3. С. 76—80.

4. Глебовский В. Г., Дудинец Ю. Ч., Маркарянц Э. А. и др. Высокочистые тугоплавкие металлы в микроэлектронике // Микроэлектроника. 1990. Т. 19, Вып. 2. С. 143.

5. **Кофстад П.** Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.

6. **Физико-химические** свойства окислов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

7. Шнаревич Е. И., Рыбинский О. А., Злобин В. А. Диэлектрики интегральных схем. М.: Энергия, 1975. 120 с.

8. **Плискин У. А., Керр Д. Р., Перри Дж. А.** Тонкие стекловидные пленки // Физика тонких пленок. Т. 4. / Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. М.: Мир, 1970. С. 303—386.

9. Глэнг Р. Вакуумное испарение // Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. Т. 1. М.: Сов. радио, 1977. 664 с.

10. **Герштенберг** Д. Тонкопленочные конденсаторы // Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. Т. 2. М.: Сов. радио, 1977. 768 с.

11. **Херроп П. Дж., Кемпелл Д. С.** Диэлектрические свойства тонких пленок // Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. Т. 2. М.: Сов. радио, 1977. 768 с.

12. Авдеев Ф. Г., Смолин В. К. Диэлектрические материалы пленочной электроники на основе соединений редкоземельных элементов // Организация производства и прогрессивная технология. 1975. № 9. С. 25—30.

13. Diebold U. // Surf. Sci. Reports. 2003. 43. P. 53.

14. Singh R. S., Rangari V. K., Sanagapalli S., Jayaraman V., Mahendra S., Singh V. P. // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2004. Vol. 82. P. 315–330.

15. Ernst K., Belaidi A., Konenkamp R. // Semicond. Sci. Technol. 2003. Vol. 18. P. 475–479.

16. Barrera M., Pla J., Bocchi C., Migliori A. // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2008. Vol. 92. P. 1115–1122.

17. Брус В. В., Ковалюк З. Д., Марьянчук П. Д. Оптические свойства тонких пленок TiO₂—MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, Вып. 8. С. 110—113.

18. **Герасименко Ю. В., Логачёва В. А., Ховив А. М.** Синтез и свойства тонких пленок диоксида титана // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 2. С. 113—118.

19. Zamaraev K. I., Khramov M. I., Parmon Catal V. I. // Rev.-Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 617.

20. **Miao L., Jin P., Kaneko K.** et al. // Materials Chemistryand Physics. 2009. V. 114. № 1. P. 217–226.

21. Tang H., Berger H., Schmid P. E. et al. // Solid State Commun. 1993. V. 87. P. 847.

22. Carp O., Huissman C. L., Reller A. // Progress Solid State Chem. 2004. V. 32. P. 33.

23. Matsumoto Y., Unal U., Tanaka N. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 4205.

24. Аракелян В. М. Фотоэлектрохимическое получение водорода с использованием металлоксидных полупроводниковых фотоэлектродов // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 11. С. 78—84.

25. Wen C., Deng H., Tian J. et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006. V. 16. P. 728–731.

26. Jin M., Nagaoka Y., Nishi K. et al. // Adsorption. 2008. V. 14. P. 257–263.

27. Герасименко Ю. В., Логачёва В. А., Бабушкина Е. В., Ховив А. М. Структура и оптические свойства пленок диоксида титана, легированных лантаном // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 4. С. 348—354.

28. Буско Т. О., Дмитренко О. П., Кулиш Н. П. и др. Оптические свойства радиационно-сенсибилизированных пленок TiO₂ со структурой анатаза // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). 2008. № 2. С. 43—47.

29. Херст С. Дж., Сэндэрсон К. Д., Маккиттрик Т. Я., Риммер Д. Способ нанесения покрытия на стекло: пат. РФ № 2269495, опубл. 02.10.2006.

30. Скорб Е. В., Соколов В. Г., Бык Т. В. и др. Фотокаталитическая литография на основе тонких пленок аморфного гидратированного диоксида титана // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, № 2. С. 158—163.

31. Chauvy P. F., Madore C., Landolt D. // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V. 2. P. 123–125.

32. Митрев П., Бенвенути Дж., Хофман П. и др. Фазовые переходы в тонких пленках оксида титана под действием излучения эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 21.

33. Intel ищет новый диэлектрик. // Лента новостей Ferra.ru, 2005. URL: http://news.ferra.ru/hard/2005/04/15/49525.

34. **Орликовский А. А., Лукичев В. Ф., Руденко К. В.** Критические элементы нанотранзисторов: физика, технология и материалы // Интеграл. Июль—август 2010. № 4 (54). www:portalnano.ru.

35. Зайцев Н. А., Матюшкин И. В., Сухопаров А. И. Физико-технологические проблемы проектирования ультрабольших интегральных схем с пониженной мощностью потребления // Исследовано в России. Электронный научный журнал. С. 856. URL: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/082.pdf.

36. Денисенко В. Особенности субмикронных МОП-транзисторов. URL: http://www.RLDA.ru.

37. **Привалов Т. В., Гриценко В. А.** Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // Успехи физических наук, 2010. Т. 180, № 6. С. 587—693.

38. Giustino F., Bongiorno A., Pasquarello A. // J. Physics: Cond. Matter. 2005. Vol. 17. P. S2065.

39. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // J. Appl. 2001. Vol. 89. P. 5243.

40. Kingon A. I., Maria J.-P., Streiffer S. K. // Nature. 2000. Vol. 406. P. 1032.

41. Васильев А. Г., Захаров Р. А., Орликовский А. А. и др. Электрофизические характеристики затворных структур с

HfO₂, сформированных методом электронно-лучевого испарения // Микроэлектроника. 2009. Т. 38, № 5. С. 361—368.

42. Lee B. H., Kang L., Qi W. J. et al. Ultrathin hafnium oxide with low leakage and excellent reliability for alternative gate dielectric application // Proc. Int. Electron Devices Meeting. 1999. P. 133.

43. **Ma Y., Ono Y., Stecker L.** et al. Zirconium oxide based gate dielectrics with equivalent oxide thickness of less than 1.0 nm and performance of submicron MOSFET using a nitride gate replacement process // Proc. Int. Electron Devices Meeting. 1999. P. 149.

44. Гриценко Д. В., Шаймеев С. С., Ламин М. А. и др. Двухзонная проводимость ZrO₂, синтезированного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81, Вып. 11–12. С. 721–723.

45. Краснюк А. А., Латышева Н. Д., Скупов В. Д., Стенин В. Я. Использование диоксида циркония в МЛП-структурах на КНИ и КНС // Электроника, микро- и наноэлектроника: Сб. науч. трудов / Под ред. В. Я. Стенина. М.: МИФИ, 2004. С. 20—26.

46. Горшков О. Н., Антонов И. Н., Шенина М. Е. и др. Особенности изменений электронных и оптических свойств стабилизированного диоксида циркония, облученного ионами золота с низкой дозой // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2010. № 5 (2). С. 283–287.

47. Wang U., Fan B., Wang Z. et al. Effects of substrate temperature on crystallite orientation of HfO_2 thin films // Materials Science Poland. 2009. V. 27. No 2. P. 547–550.

48. Расторгуев А. Ф., Белый В. И., Смирнова Т. П. и др. Исследование электронной структуры пленок HfO₂ методом фотолюминесценции // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 1. С. 27–36.

49. Лыньков Л. М., Молодечкина Т. В., Богуш В. А. и др. Легированные оксиды титана и циркония в технологии формирования защитных покрытий // Доклады БГУИР. 2004. Январь—март, № 3.

50. Лыньков Л. М., Глыбин В. П., Богуш В. А. и др. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Под ред. Л. М. Лынькова. Минск: БГУИР, 2001. 200 с.

51. Алфеев В. Н., Глыбин В. П., Захаров В. И. и др. Буферные слои диоксида циркония на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 4. С. 19—23.

52. Лыньков Л. М., Карелин Ю. К., Цейгер Е. Н. Буферные слои анодных пленок диоксида циркония на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 16. С. 40-45.

53. Смирнова Т. П., Каичев В. В., Яковкина Л. В. и др. Состав и строение пленок оксида гафния на кремнии // Неорг. матер. 2008. Т. 44, № 9. С. 965—970.

54. Соколов А. А., Овчинников А. А., Лысенков К. М. и др. Рентгеноспектроскопическое исследование тонких пленок HfO₂, синтезированных на Si (100) методами ALD и MOCVD // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, Вып. 7. С. 131–136.

55. Васильев А. Г., Захаров Р. А., Орликовский А. А и др. Электрофизические характеристики затворных структур с HfO₂, сформированных методом электронно-лучевого испарения // Микроэлектроника. 2009. Т. 38, № 5. С. 362—368.

56. Багмут А. Г., Багмут И. А., Жучков В. А. и др. Электронно-микроскопическое исследование тонкопленочных лазерных конденсатов HfO₂ // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, Вып. 1. С. 46–50.

57. Гриценко Д. В., Шаймеев С. С., Ламин М. А. и др. Двузонная проводимость ZrO₂, синтезированного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 81. Вып. 11. С. 721—723.

58. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. ФПМП и его применение. Л.: Наука, 1979. 189 с.

59. **Мотт Н. Ф.** Переходы металл — изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.

60. **Куликов Н. И., Тугушев В. В.** Волны спиновой плотности и зонный антиферромагнетизм в металлах // УФН. 1984. Т. 144, Вып. 4. С. 643—677.

61. Копаев Ю. В., Мокеров В. П. Механизм фазовых переходов в окислах ванадия и титана // ДАН. 1982. Т. 264, № 6. С. 1370—1376.

62. Зайцев Р. О., Кузьмин Е. В., Овчинников С. Г. Основные представления о переходах металл — изолятор в соединениях 3d-переходных металлов // УФН. 1986. Т. 148, № 4. С. 603—636.

63. **Ярмаркин В. К., Шульман С. Г., Леманов В. В.** Резистивное переключение в тонкопленочных структурах Au/TiO₂/Pt на кремнии // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, Вып. 10. С. 1767— 1775.

64. **Greenberg C. B.** Undoped and doped VO₂ films grown from VO(OC₃H₇)₃ // Thin Solid Films. 1983. V. 110. P. 73. 65. http://www.tonsquide,com/us/fujitsu-reram.news-

158.html.

66. Williams R. S. et al. Memristors based on mixed-metal valence compounds: пат. США 2012/0113706 A1, опубл. 10.05.2012.

67. Lee Joonmyoung, Jo Minseok, Seong Dong-Jun et al. Materials and process aspect of cross-point RRAM (invited) // Microelectronic Engineering. 2011. V. 88. P. 1113–1118.

68. **Park Ju., Jung S., Lee J.** et al. Resistive switching characteristics of ultra-thin TiO_x — Hyunsang Hwang // Microelectronic Engineering. 2011. V. 88. P. 1136–1139.

69. Strachan J. P., Strukov D. B., Borghetti J. et al. The switching location of a bipolar vtvristor: chemical, thermal, and structural mapping // Nanotechnology. 2011. V. 22. 254015 (6 p).

70. Bae Yoon Cheol, Lee Ah Rahm, Kwak June Sik et al. Dependence of resistive switching behaviors on oxygen content of the Pt/TiO_{2 - x}/Pt matrix // Current Applied Physics. 2011. V. 11. P. 66–69.

71. Shin Jungho, Kim Insung, Biju Kuyyadi P. et al. TiO_2 -based metal-insulator-metal selection device for bipolar resistive random access memory cross-point application // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. P. 033712.

72. Do Young Ho, Kwak June Sik, Hong Jin Pyo. Nonvolatile Unipolar and Bipolar Resistive Switching Characteristics in Codoped TiO₂ Thin Films with Different Compliance Currents // Journal of the Korean Physical Society. September 2009. Vol. 55, No. 3. P. 1009–1012.

73. **Meng Yang, Zhang Pei-Jian, Liu Zi-Yu.** Enhanced resistance switching stability of transparent ITO/TiO₂/ITO sandwiches // Chin. Phys. B. 2010. V. 19, N 3. P. 037304.

74. Kim Sang Hoon, Lee Soon Woo, Hwang Jaehee, Ahn Jinho. Characteristics of Platinum Films Etched with a SF6/Ar Plasma // Journal of the Korean Physical Society. February 2003. V. 42, N 2. P. 196—199.

75. **Wuu Dong-Sing, Kuo Nai-Hao, Liao Fang-Ching** et al. Etching of platinum thin films in an inductively coupled plasma // Applied Surface Science. 15 January 2001. V. 169–170. P. 638–643.

76. **Rha S. K., Lee W. J., Lee S. Y., Hwang Y. S.** et al. Improved TiN film as a diffusion barrier between copper and silicon // Thin Solid Films. 1998. V. 320. P. 134–140.

77. Alberti A., Molinaro S., La Via F. et al. Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films // Microelectronic Engineering. 2002. N 60. P. 81–87.

78. **Shin Y. H., Shimogaki Y.** Diffusion barrier property of TiN and TiN/Al/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI. // Science and Technology of Advanced Materials. 2004. N 5. P. 399–405.

79. Lee W. H., Kuo Y. L., Huang H. J., Lee C. Effect of density on the diffusion barrier property of TiN_x films between

Cu and Si // Materials Chemistry and Physics. 2004. N 85. P. 444-449.

80. Асанов Б. У., Макаров В. П. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вестник КРСУ. 2002. № 2. С. 45-51.

81. **Spengler W., Kaiser R., Christensen A. N., Muller G.** Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN t. // Voght. Phys. Rev. B. 1978. Vol. 17. P. 1095–1101.

82. **Höchst H., Bringans R. D., Steiner P.** et al. Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7183–7191.

83. **Tsai W. W., Delfino M., Fair J. A.** et al. Temperature dependence of the electrical resistivity of reactively sputtered TiN films // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 4462–4465.

84. **Seguchi Y., Tsuboi Y. T., Kawahara T.** et al. Reentrant Transition in Thin-Film Superconductors of TiN under Spin Paramagnetic Limitation // J. Phys. Soc. Jpn. 1995. V. 64. P. 4544—4546.

85. **Suzuki T., Seguchi Y., Tsuboi T.** Fermi Liquid Effect on Tricritical Superconducting Transitions in Thin TiN Films under the Spin Paramagnetic Limitation // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V. 69. P. 1462–1471.

86. **Hadacek N., Sanquer M., Vill'egier J.-C.** Text it Double reentrant superconductor-insulator transition in thin TiN films // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 024305.

87. **Escoffier W., Chapelier C., Hadacek N.** et al. Anomalous Proximity Effect in an Inhomogeneous Disordered Superconductor // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 217005.

88. Vinokur V. M., Baturina T. I., Fistul M. V. et al. Superinsulator and quantum Synchronization // Nature. 2008. V. 452. P. 613–615.

89. Суханов А. А., Чудинов Б. М. Низкоэмиссионное покрытие, нанесенное на прозрачную подложку: пат. РФ. 2190692, опубл. 10.10.2002.

90. **Чапланов А. М., Щербакова Е. Н.** Структурные и фазовые превращения в пленках титана при облучении азот-водородной плазмой // ЖТФ. 1999. Т. 69, Вып. 10. С. 102–108.

91. Остапов О. В., Хазанская И. И. Раствор для удаления покрытия из нитрида титана: пат. РФ № 2087591, опубл. 20.08.1997.

92. Алексеев Н. В., Боргарт Н. И. Способ реактивного ионного травления слоя нитрида титана селективно к алюминию и двуокиси кремния: пат. РФ 2392689, опубл. 20.06.2010.

93. Chen Yang Yin, Pourtois G., Climal S. et al. Hf cap thickness dependence in bipolarswitching TiN/HfO₂/Hf/TiN RRAM device // Meet. Abstr Honolulu PRiME. 2012. V. MA2012-02, Is. 37. P. 2806.

94. Yang J., Yi W., Stuke M. J., Wang S.-Y. Memristors with an electrode metal restrvoir for dfopants: пат. США 2012/0074372, дата регистрации 29.09.2010.

95. Искандарова И. М., Книжник А. А., Белов И. В. и др. Моделирование роста пленки в процессе атомного осаждения слоев // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 3. С. 79—89.

96. Ananiev S. D., V'yurkov S. D., Lukichev V. F. Surface scattering in SOI field-effect transistor // Proc. SPIE. 2006. V. 6260. P. 0O-1-8.

97. Смолин В. К., Качемцев А. Н., Киселев В. К. Физические принципы технологии элементов перспективной энергонезависимой памяти // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 7. С. 19—25.

98. **Смолин В. К.** Мемристоры — перспективная элементная база микро- и наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 10. С. 27—30. **В. Г. Спирин**, д-р техн. наук, Арзамасский политехнический институт, филиал Нижегородского технического университета им. Р. Е. Алексеева, e-mail: spvl49@mail.ru

ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ МИКРОСБОРОК ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ

Поступила в редакцию 08.01.2013

Рассмотрены основные виды проблем, которые препятствуют созданию тонкопленочных микросборок высокой плотности упаковки. Предложены пути решения этих проблем. Даны рекомендации по совершенствованию технологического процесса и оборудования.

Ключевые слова: тонкопленочная микросборка, плотность упаковки

Основным направлением развития микро- и наноэлектроники является повышение степени интеграции больших интегральных микросхем (БИС) и микросборок (МСБ). У ведущих мировых производителей размеры элементов БИС уменьшаются примерно вдвое каждые 5 лет. Полупроводниковая промышленность РФ отстает от указанной тенденции. Тем не менее в России к 2005 г. освоили размеры 0,3 мкм, что позволило создать 64-разрядный процессор с 3,4 млн элементов в кристалле [1]. Несмотря на затяжной экономический кризис, размеры элементов БИС в России за последние 20 лет уменьшились в 5 раз. В то время как номинальные размеры проводников и резисторов тонкопленочных МСБ на большинстве российских предприятий, за редким исключением, остались практически неизменными и составляют 0,2-0,3 мм. Следует отметить, что наша страна утратила свое лидирующее положение в производстве МСБ и микроблоков к концу 80-х годов ХХ века, когда в зарубежной печати появились сообщения по созданию многокристальных модулей с многоуровневой разводкой и размерами проводников 5...25 мкм [2].

Увеличение степени интеграции БИС неизбежно приводит к увеличению числа их выводов. Уже стало нормой число выводов 68 и 84. Имеются сообщения о компонентах с числом выводов свыше 1000 и шагом между выводами 0,25 мм [3]. На практике с ростом числа выводов компонентов растет площадь межсоединений коммутационной платы. Поэтому для повышения плотности упаковки плат современных цифровых устройств актуальным является создание многоуровневой тонкопленочной коммутации, а также повышение плотности межсоединений, что может быть достигнуто как за счет уменьшения ширины проводников, так и за счет уменьшения расстояния между ними. Большинство миниатюрных аналоговых устройств, например, электронные блоки датчиков первичной информации, высокоразрядные АЦП и ЦАП, усилители и генераторы СВЧ, выполняются в виде МСБ на основе тонкопленочной технологии. Технология тонкопленочных МСБ была разработана в 60-х годах ХХ века и по существу в России остается неизменной до настоящего времени. В качестве материалов подложек традиционно используют ситалл и поликор, которые по своим физическим свойствам, например пористости, не способны обеспечить ширину линий менее 15...25 мкм.

Минимальный размер чип-резистора для поверхностного монтажа составляет $0,25 \times 0,25$ мм, т. е. близок к размерам тонкопленочного резистора (ТПР). В то же время современные технологии и оборудование в России могут обеспечивать размеры ТПР до 1...3 мкм и пока этот потенциал не используется. В основном это связано с отставанием методов проектирования ТПР и МСБ в целом. Поэтому появилась настоятельная необходимость анализа существующих конструкций и технологий тонкопленочных МСБ и создания новых конструктивно-технологических решений, которые бы способствовали разработке новых норм конструирования и изготовления МСБ.

Цель настоящей работы — выявление проблем создания микросборок высокой плотности упаковки и разработка путей их решения.

Основные технические проблемы при создании тонкопленочных МСБ высокой плотности упаковки по действующим технологическим процессам и методологии проектирования, которые приводят к уменьшению выхода годных плат, возникают при следующих конструктивно-технологических изменениях.

1. Уменьшение размеров тонкопленочных элементов, прежде всего ТПР, до менее 100 мкм приводит к резкому уменьшению выхода годных плат вследствие непопадания сопротивления в заданное поле допуска.

2. Увеличение диапазона сопротивлений ТПР, изготовляемых на одной плате, методом двойной фотолитографии.

3. Создание МСБ с многоуровневой коммутацией характеризуется высокой трудоемкостью и низким выходом годных плат вследствие обрывов проводников на ступеньках изоляции.

4. Создание МСБ высокой плотности упаковки потребует изменения технологического процесса и применения нового оборудования.

Для того чтобы уменьшение размеров тонкопленочных элементов не приводило к уменьшению выхода годных тонкопленочных плат, были разработаны следующие методы:

 методы и алгоритмы оценки систематических и случайных погрешностей параметров физической структуры ТПР [4];

- методы компенсации систематических погрешностей параметров физической структуры ТПР [5];
- методы расчета размеров ТПР и проектирования платы [6];
- методы оценки качества тонкопленочной платы [7].

Вторая проблема была решена путем создания конструкции гребенчатого резистора [8]. В результате диапазон сопротивлений проектируемых ТПР на одной плате, изготовляемых методом двойной фотолитографии, был расширен на 1—2 порядка.

Для решения третьей проблемы разработаны конструктивно-технологические варианты (КТВ) многоуровневых плат.

Разработано три КТВ многоуровневой платы с полимерной межуровневой (МИ) и защитной (ЗИ) изоляцией [9]. В первом КТВ выводы компонентов присоединяются к КП платы только сваркой, а в третьем только пайкой. Второй КТВ позволяет устанавливать на плату смешанную комплектацию компонентов с различными способами соединения их выводов. Отличием предлагаемых конструкций от известных технических решений является то, что в качестве МИ и ЗИ использована термостойкая, толстая (10...30 мкм) пленка органического диэлектрика, позволяющая осуществлять соединение выводов компонентов к КП, расположенным на МИ, методами ультразвуковой сварки и пайки, а также исключает проколы изоляции, свойственные тонким пленкам.

Новизна предлагаемых решений заключается еще и в том, что межуровневые соединения могут быть выполнены проволочными перемычками, приваренными ультразвуковой сваркой к КП разных уровней коммутации или путем заполнения припоем отверстий в изоляции, в которых находятся КП разных уровней коммутации.

Разработаны два КТВ кремниевых плат с двумя и тремя уровнями коммутации: двусторонняя плата с металлизацией переходных отверстий и монтажных поверхностей методом HAL [10] и плата с тремя уровнями коммутации [11]. Отличие этих плат от известных решений состоит в формировании слоя диэлектрика из диоксида кремния толщиной 4...5 мкм за счет термического окисления кремния и ионно-плазменного напыления диоксида кремния на пластину.

Кроме того, на одной или обеих поверхностях плат формируют ТПР. В качестве резистивного материала можно использовать адгезионный подслой хрома со значением удельного поверхностного сопротивления $\rho = 250...500$ Ом/ \Box .

В двусторонней плате при металлизации отверстий методом HAL использован защитный слой из пленки хрома. Отличительные особенности платы с тремя уровнями коммутации следующие: формирование общей шины как на диэлектрике, так и на кремнии; использование общей шины в качестве экрана, а самой платы в качестве несущей конструкции.

Достоинством кремниевых коммутационных плат является то, что на них возможна установка как всех основных видов бескорпусных кристаллов и компонентов, так и компонентов в миникорпусах. Число уровней этих плат может быть доведено до 4—5, путем применения органического диэлектрика в качестве МИ.

Применение кремниевых плат обеспечивает более высокую плотность упаковки МСБ по сравнению с печатными платами при довольно низкой их себестоимости. Сравнительный анализ показал, что установка миникорпусов с большим числом выводов на кремниевую плату более выгодна, чем на печатную, так как при этом существенно уменьшается площадь платы, требуемая для трассировки этих компонентов [12].

В основном технологический процесс и комплекс оборудования для изготовления тонкопленочных МСБ с нормами проектирования 10...50 мкм останутся такими же, как и при изготовлении МСБ с топологическими размерами 200 мкм. Тем не менее следует рассмотреть некоторые особенности основных операций технологического процесса, которые будут способствовать повышению выхода годных МСБ и уменьшению размеров тонкопленочных элементов.

Главным отличием технологического процесса изготовления МСБ с топологическими размерами менее 50 мкм является повышение требований к чистоте воздушной среды и ее климатическим параметрам. Особенно эти требования возрастают при проведении операций фотолитографии и травления пленочных слоев. Данные операции рекомендуется проводить в чистых комнатах, в которых нормы по чистоте и климатическим параметрам соответствуют нормам изготовления БИС средней степени интеграции.

В качестве материала подложек при создании МСБ высокой плотности упаковки рекомендуется использовать сапфир и кремний.

На воспроизводимость сопротивления ТПР и выход годных МСБ оказывают влияние не только формы ТПР, но и применяемая структура проводящей пленки. В качестве проводящей пленки МСБ в основном используют золото, медь и алюминий. Золото является драгоценным металлом и его применение в МСБ экономически нецелесообразно. Как показывает практика, проводящие пленки на основе меди имеют следующие недостатки.

Во-первых, при термическом напылении на подложках иногда образуются каплевидные утолщения пленки — "брызги", которые не поддаются последующему травлению при формировании рисунка, что уменьшает выход годных МСБ.

Во-вторых, проведенные исследования в НПП "Темп-Авиа" показали, что систематические про-

изводственные погрешности формирования длины ТПР в структуре V—Cu—Ni в 1,5—2 раза больше, чем в пленках на основе алюминия.

В-третьих, в отличие от алюминия, для уменьшения сопротивлений и температурного коэффициента сопротивления (ТКС) резисторов с проводящим слоем из меди нельзя использовать групповую подгонку путем температурного отжига при температурах 200...400 °С, так как медь при этих температурах окисляется.

Поэтому применение проводящих пленок типа Cr—Al обеспечит наивысшую интеграцию и высокий выход годных МСБ по условию попадания сопротивлений резисторов в заданный допуск.

Основным инструментом, обеспечивающим точность воспроизведения топологических размеров МСБ, при выполнении операции фотолитографии является фотошаблон (ФШ). Хотя эмульсионные ФШ в принципе обеспечивают требуемую точность, однако их применение не рекомендуется, ввиду низкой износостойкости. В случае повреждения элементов ФШ их ретуширование не допускается, так как ретушь значительно увеличивает зазор между ФШ и подложкой при экспонировании, в результате чего воспроизводимость тонкопленочных элементов резко снижается.

Для повышения точности изготовления проводников и резисторов с размерами менее 50 мкм, а также для уменьшения дефектности плат из-за ФШ желательно применение металлизированных ФШ, например на основе хрома, или цветных ФШ на основе окиси железа.

При проведении процесса фотолитографии необходимо выполнять следующее: обязательная предварительная фильтрация фоторезиста и контроль его вязкости; более жесткий контроль толщины фоторезиста и, соответственно, более жесткий контроль за частотой вращения центрифуги при нанесении фоторезиста.

Как известно, точность сопротивления ТПР с допуском 15 % и более обеспечиваются технологическим процессом. Если требуется получение более высокой точности сопротивления, то прибегают к индивидуальной или групповой подгонке. Чтобы обеспечить попадание сопротивления ТПР в заданное поле допуска, необходимо иметь возможность как увеличивать, так и уменьшать сопротивление резистора в процессе подгонки. При подгонке резисторов, как правило, необходимо выполнение одного из двух условий:

1) попадание сопротивления резистора в заданный допуск, при этом значение допуска обычно находится в пределах 0,1...5 %.

2) попадание в заданный допуск отношения сопротивлений двух или нескольких ТПР, при этом допуск на отношение сопротивлений двух резисторов устанавливается в пределах 0,1...3 % (здесь мы не рассматриваем высокопрецизионные схемы). Из приведенных в работах [13, 14] методов подгонки рассмотрим три метода: конструктивный, токовой подгонки и лазерной подгонки. Конструктивный метод подгонки обеспечивает как увеличение сопротивления резистора, путем перерезания проводящих или резистивных перемычек, так и уменьшение сопротивления, путем замыкания части резистора проволочной перемычкой. В связи с тем, что данный метод требует большой площади для подгоночных элементов, его применение носит ограниченный характер: в основном в прецизионных схемах, где требуется высокая стабильность резисторов.

На практике широкое распространение получила лазерная подгонка резисторов, проводимая путем испарения части резистивного материала. Лазерную подгонку применяют для увеличения сопротивления резисторов, токовую подгонку — для уменьшения сопротивления ТПР. Однако последний тип подгонки используют сравнительно редко и на практике применяют в основном лазерную подгонку, что приводит к введению в топологию платы подгоночных частей ТПР, которые сокращают полезную площадь платы. При этом увеличивается также трудоемкость подгонки, так как конструктор вынужден занижать номинальное сопротивление подгоночного резистора. Кроме того, при использовании только лазерной подгонки снижается процент выхода годных МСБ в случае попадания сопротивления резистора за пределы верхнего поля допуска.

Для выполнения наиболее распространенного первого условия подгонки сочетание токового и лазерного методов является приемлемым. Сочетание этих методов для выполнения второго условия подгонки недопустимо, так как при токовой подгонке сильно изменяется ТКС подгоняемого резистора, что приводит к температурной нестабильности отношений сопротивлений ТПР. Кроме того, токовая подгонка имеет относительно высокую трудоемкость, так как является индивидуальным методом, поэтому ее применение неперспективно. Более предпочтительным методом уменьшения сопротивления ТПР является групповая подгонка путем температурного отжига, которую применяют для проводящей пленки из алюминия [15].

На воспроизводимость отношения сопротивлений резисторов, если они находятся в непосредственной близости друг от друга, влияют только точечные дефекты, погрешность от которых не превышает 2—3 %. Поэтому в целях снижения трудоемкости подгонки и экономии площади платы, резисторы, входящие в отношения, необходимо проектировать как обычные неподгоночные резисторы и они не должны иметь подгоночных частей. Для выполнения второго условия подгонки следует применять исключительно лазерную подгонку, так как ее влияние на ТКС минимально.

Если систематические погрешности сопротивления ТПР скомпенсированы, то максимальное отклонение сопротивления резистора от номинального значения не превышает 15...20 %, что позволяет выполнить его подгонку лазерным или групповым методом без использования специальных подгоночных частей. Поэтому плошаль подложки может быть использована более рационально. Таким образом, все резисторы необходимо конструировать с номинальным коэффициентом формы.

Рассмотрим особенности лазерной подгонки резисторов, выполняемой путем испарения резистивной пленки, на установке АМЦ-77. Если ТПР с шириной 100 мкм и более не требуют специальных подгоночных частей, то при ширине резистора в 50 мкм и менее возникают ограничения, налагаемые технологическим оборудованием и возможностями оператора. Во-первых, диаметр лазерного луча установки АМЦ-77 составляет 30...40 мкм, во-вторых, действующие вибрации вызывают отклонения лазерного луча относительно подложки, в-третьих, оператор не может идеально точно выдержать линию реза. Таким образом, реальная линия реза получается колебательной. Следовательно, для подгонки резисторов МСБ высокой интеграции необходимо применение лазерных установок с диаметром луча 3...5 мкм.

Для осуществления подгонки ТПР с шириной в 50 мкм и менее на установке АМЦ-077 необходимо в топологии платы предусматривать подгоночную часть резистора с размерами не менее 100 мкм. В целях хорошей воспроизводимости и экономии площади платы подгоночную часть резистора рекомендуется выбирать в виде прямоугольной резистивной полоски. Подгоночная часть с основным телом резистора должна быть соединена с помощью пленочного проводника. Подгоночную часть ТПР следует вводить в топологию платы при его коэффициенте формы $K_{\Phi} > 20$. При $1 < K_{\Phi} < 20$ подгоночный резистор рекомендуется выполнять в виде прямоугольника. При K_d < 1 подгоночный резистор не требуется, а операцию подгонки можно выполнять при любой форме резистора.

Выводы

1. Рассмотрены основные виды проблем, которые препятствуют созданию МСБ высокой плотности упаковки. Предложены пути решения этих проблем.

2. Изготовление МСБ с топологическими размерами 10...50 мкм возможно на оборудовании, которое применяют для изготовления МСБ с номинальными размерами 200 мкм. Вместе с тем возрастают требования ко всем основным технологи-

ческим процессам, а также к чистоте и климатическим параметрам технологических помещений. Наилучшей структурой проводящей пленки является Cr-Al, так как она обеспечивает наивысшую точность получения сопротивлений ТПР. Кроме того, применение данной структуры в цифровых МСБ исключает процесс напыления резистивных материалов, таких как PC-3710 или керметов, и позволяет проводить групповую подгонку сопротивлений и ТКС.

Список литературы

1. Динамика радиоэлектроники / Под общ. ред. Ю. И. Борисова. М.: Техносфера, 2007. 400 с.

2. Лаймен Д. Многокристальные модули — высокоэффективное средство сборки новых поколений СБИС // Электроника. 1989. № 6. С. 10-13.

3. Леухин В. Н. Компоненты для монтажа на поверхность: справ. пособие. Йошкар-Ола: Изд. МарГТУ, 2006. 300 c.

4. Спирин В. Г. Исследование погрешностей определения параметров тонкопленочного резистора // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. № 2. С. 33-36.

5. Спирин В. Г. Компенсация систематических погрешностей тонкопленочных элементов через элементы фотошаблона // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2004. № 4. С. 9-11.

6. Спирин В. Г. Метод проектирования топологии тонкопленочной микросборки с размерами пленочных элементов 10-50 мкм // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2004. № 5. С. 6—10.

7. Спирин В. Г. Метод оценки качества тонкопленочной платы // Технология и конструирование в радиоэлектронной аппаратуре. 2012. № 3. С. 31–34. 8. **Пат. 2244969 РФ.** МПК⁷ Н 01 С 7/00, 17/00.Тонкопле-

ночный резистор / В. Г. Спирин, В. И. Чипурин.

9. Спирин В. Г. Тонкопленочные многоуровневые коммутационные платы с толстопленочной полимерной изоляцией // Вестник Московского авиационного института. 2008. T. 15, № 3. C. 114-119.

10. Спирин В. Г. Проектирование тонкопленочных резисторов на кремниевой плате // Пассивные электронные компоненты-2011: труды научно-технической конференции. Н. Новгород: КБ Икар, 2011. С. 140-144.

11. Спирин В. Г. Проектирование тонкопленочных резисторов на двух сторонах кремниевой платы // Пассивные электронные компоненты—2011: труды научно-технической конференции. Н. Новгород, КБ Икар, 2011. С. 145-148.

12. Спирин В. Г. Перспективы развития тонкопленочных микросборок // Технология и конструирование в радиоэлектронной аппаратуре. 2005. № 1. С. 3-6.

13. Старов В. И., Скоморох В. Г. Получение высокостабильных резистивных слоев на основе сплава РС-3710 // Приборы и системы управления. 1986. № 11. С. 35-36.

14. Готра З. Ю., Хромяк И. Я., Войтехов А. Н. Подгонка пленочных резисторов микросхем // Зарубежная электронная техника. — 1985. — Вып. 1 (284). — С. 30—74.

15. Голод Н. О., Грищук С. А., Папенко Л. А., Сенишин Я. М. Влияние различных методов подгонки на стабильность тонкопленочных резисторов // Обмен опытом в радиопромышленности. 1983. Вып. 2. С. 47-49.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 548.0 + 536.42

А. Г. Разумная, канд. физ.-мат. наук, преподаватель, e-mail: razumnayal@gmail.com, A. B. Назаренко, аспирант, e-mail: alex_v_nazarenko@mail.ru, A. Г. Рудская, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: arudskaya@yandex.ru, M. Ф. Куприянов, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: kupriyanovmf@sfedu.ru, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южный федеральный университет", г. Ростов-на-Дону

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ ТВЕР Δ ЫХ РАСТВОРОВ Y_{1 – x}Ca_xMnO₃

Поступила в редакцию 14.12.2012

Представлены результаты структурного анализа системы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$. Установлено, что в составах системы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ при комнатной температуре в окрестности x = 0,15 проходит концентрационная граница между гексагональными фазами $P6_3$ ст и $P6_3$ /ттс. В области концентраций $0,17 \le x \le 0,25$ происходит реконструктивный переход от гексагональной фазы $P6_3$ /ттс к орторомбической перовскитовой фазе Pnma. Обнаружены эффекты магнитного упорядочения при температурах порядка 50 К.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, твердые растворы, кислородно-октаэдрические структуры, реконструктивные фазовые переходы

Введение

Современные разработки новых функциональных материалов на основе манганитов проводятся путем вариации химического состава классических мультиферроиков, например, таких как YMnO₃ и BiFeO₃. При этом либо они модифицируются малыми добавками примесных фаз, либо на их основе приготовляются различные твердые растворы [1—3]. Известно, что YMnO₃ может иметь две структурные модификации: гексагональную неперовскитовую фазу YMnO₃ (H) и орторомбическую перовскитовую фазу YMnO₃ (O). Фаза YMnO₃ (H) является классической мультиферроидной, так как она проявляет антиферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Фаза YMnO₃ (O) также проявляет магнитные свойства при низких температурах. В отличие от YMnO₃ (H) фаза YMnO₃ (O) метастабильна. Она может быть получена либо синтезом под высоким давлением [4], либо в тонких пленках [5]. При отжиге под высоким гидростатическим давлением фаза YMnO₃ (H), синтезированная при обычном твердофазном синтезе, переходит в фазу YMnO₃ (O). Как обнаружено в работе [6], фаза YMnO₃ (O) переходит в фазу YMnO₃ (H) в результате отжига при 1000 °C при нормальном давлении.

Хотя в последние годы твердые растворы системы $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ изучены в ряде работ [7—9], детальная информация об их структурах до сих пор не получена. Главная особенность этих твердых растворов состоит в том, что с увеличением концентрации ионов Са в системе наблюдается реконструктивное изменение структуры YMnO₃ (*H*), характерной для YMnO₃, в YMnO₃ (*O*) при комнатной температуре. Представляет интерес изучение закономерностей концентрационных изменений структур в твердых растворах $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ для определения характера образующихся кристаллических фаз, областей их существования и закономерностей изменений стру изменений длин межатомных связей при замещении ионов Y на ионы Ca.

Эксперимент

Порошковые образцы твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0; 0,15; 0,17; 0,19; 0,21; 0,23; 0,25; 0,3; 0,5; 0,7) были приготовлены из стехиометрических смесей оксидов Y_2O_3 , MnO_2 , $CaCO_3$ по обычной технологии твердофазного синтеза при температуре синтеза 1000 °C в течение 6 ч. Спекание керамических образцов происходило при температуре 1150 °C в течение 6 ч.

Образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_{α}-излучения в режиме пошагового сканирования дифракционных профилей в интервале 20° \leq 2 θ < 60°. Обработка экспериментальных данных проводилась методом полнопрофильного анализа. При этом определялись кристаллические фазы и их концентрации, уточнялась их симметрия, определялись параметры элементарных ячеек, а также уточнялись позиционные и тепловые параметры атомов. В качестве критерия уточнения структурных параметров использовался профильный фактор недостоверности R_p . Точность определения параметров перовскитовой подъячейки составляла $\Delta a = \pm 0,0001$ нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенодифракционные профили образцов системы твердых растворов Y_{1 – x}Ca_xMnO₃. В результате уточнения их структур установлено, что YMnO₃, как и ожидалось, характеризуется низкотемпературной гексагональной фазой Р6₃*cm* (H_{LT}). В образце с x = 0,15 сосуществуют гексагональная фаза Р63*ст* и орторомбическая перовскитовая фаза Рпта. В составах системы Y_{1 - x}Ca_xMnO₃ в интервале концентраций 0,17 ≤ x ≤ 0,25 наблюдаются две фазы: гексагональная P6₃/mmc (H_{HT}) и орторомбическая перовскитовая *Рпта*. В составах с x = 0,3 и 0,5 — орторомбическая перовскитовая фаза Рпта. В образце с *x* = 0,7 помимо орторомбической перовскитовой фазы Рпта обнаруживается кубическая фаза Рт3т с параметрами ячейки $a_C = 0,3739$ нм и $V_C = 0,0523$ нм³. Наряду с основными фазами в составах с x = 0,25; 0,3 и 0,5 присутствует незначительное количество примеси У₂О₃ (3...5 %). Кроме основной перовскитовой фазы в образце с x = 0,3 присутствует примесная фаза Са₂Мn₂O₅ (~10 %).

В табл. 1 приведены результаты обработки рентгенодифракционных профилей образцов всех изученных составов, синтезированных при 1150 °С: параметры элементарных ячеек и объемы ячеек, приведенных на одну "молекулу" АВО3 гексагональной и орторомбической фаз.

При анализе зависимостей объемов элементарных ячеек, приходящихся на одну "молекулу" АВО3, и последовательности фазовых состояний с изменением х (рис. 2) можно отметить, что при переходе фазы H_{LT} с увеличением х в фазу Н_{НТ} приведенный объем V_{ABO}, резко увеличивается, а возникающая при x = 0,15 орторомбическая фаза характеризуется меньшими объемами V_{ABO_3} , которые с увеличением х уменьшаются. Уменьшение объема элементарной ячейки, соответствующее уплотнению структуры,



Рис. 1. Экспериментальные рентгенодифракционные профили образцов Y_{1 - x}Ca_xMnO₃, полученные при комнатной температуре, после обжига при 1150 °С

может происходить в результате замещения иона Y³⁺ $(R(Y^{3+}) = 0.097 \text{ нм})$ на ион Ca²⁺ $(R(Ca^{2+}) = 0.104 \text{ нм})$ и иона Mn^{3+} ($R(Mn^{3+}) = 0,070$ нм) на ион Mn^{4+}

Таблина 1

Структурны	е параметры образцов	в твердых растворо	ов Y _{1 – x} Ca _x MnO	3,
полученные при	комнатной температур	е, после обжига п	ри температуре 1	1150 °C

	Гексагона.	льная фаза	Ортор	омбическа	я фаза	Кубическая	IZ ** 3	** 3	IZ ** 3	D 07
x	<i>а_Н</i> , нм	<i>с_Н</i> , нм	<i>а_О</i> , нм	<i>b_O</i> , нм	<i>с_О</i> , нм	фаза <i>а_С</i> , нм	V_C , HM ³	V_H , HM ⁵	<i>V_O</i> , нм ³	к _p , 70
0	0,6143*	1,1382*	_	_	_	_		0,0619	_	2,0
0,15	0,6154	1,1374	0,5634	0,7438	0,5282	_	_	0,0622	0,0553	2,1
0,17	0,3555	1,1380	0,5641	0,7447	0,5284	_	_	0,0623	0,0555	2,3
0,19	0,3559	1,1392	0,5623	0,7460	0,5293	_	_	0,0625	0,0555	2,2
0,21	0,3565	1,1364	0,5624	0,7477	0,5301	_	—	0,0625	0,0557	2,4
0,23	0,3563	1,1359	0,5618	0,7486	0,5308	_	—	0,0624	0,0558	2,4
0,25	0,3565	1,1364	0,5625	0,7464	0,5300	_	—	0,0625	0,0556	2,4
0,3	—	—	0,5568	0,7433	0,5282	_	—	—	0,0547	2,3
0,5	—	—	0,5475	0,7442	0,5296	_	—	—	0,0540	2,5
0,7	—	—	0,5412	0,7470	0,5322	0,3739	0,0523	—	0,0538	2,8
* Точн	ость определ	ения парам	тров элеме	uranuux gu	еек составі	иет +0.0003 н	м			

** *V_H*, *V_O* — приведенные объемы, приходящиеся на одну «молекулу» *АВО*₃ гексагональных и орторомбической фаз, *V_C* — объем ячейки кубической фазы.



Рис. 2. Зависимости объемов ячеек, приходящихся на одну "молекулу" ABO_3 образцов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, от x и области сосуществования гексагональных (H_{LT} ($P6_3cm$), H_{HT} ($P6_3/mmc$)) и орторомбической (O (Pnma)) фаз

 $(R(Mn^{4+}) = 0,052$ нм) при переходе от YMnO₃ к CaMnO₃.

Основанием для определения гексагональных фаз *H*_{LT} и *H*_{HT} явился анализ этих двух модификаций и соответствующих им рентгенодифракционных картин. Ранее эти структуры были описаны в работе [10]. Температурные изменения гексагональной фазы YMnO3 неоднократно исследовались и обсуждались [10-12]. Недавние результаты исследования температурных изменений структуры YMnO₃ обнаружили, что фаза H_{LT} при температуре 1000 °С переходит в фазу Н_{НТ}. Результаты теоретико-группового анализа [11, 12] показывают, что при понижении температуры переход фазы $P6_3/mmc$ (Z = 2) в фазу $P6_3cm$ (Z = 6) может происходить либо с промежуточной конденсацией собственной сегнетоэлектрической моды Г2 (через фазу $P_{6_3}mc$ (Z = 2)), либо с промежуточной конденсацией неферроичной моды К1 (через фазу $P6_3/mcm$ (Z = 6)), либо с промежуточной конденсацией несобственной сегнетоэлектрической моды K_3 (в фазу *P*6₃*cm* (*Z* = 6)). Более длинная "дорожка" переходов в YMnO3 с повышением температуры предсказана в работе [1]:

$$P6_3cm - P6_3/mcm - P6_3/mmc - P6/mmm$$
.

На рис. 3 представлено сечение структуры гексагональной фазы H_{HT} и показан способ выбора элементарных ячеек в гексагональных фазах (H_{HT} и H_{LT}). Векторные соотношения, характеризующие переход от параметров высокотемпературной гексагональной фазы $P6_3/mmc$ ($a_{H_{HT}}$ и $b_{H_{HT}}$) к па-



Рис. 3. Проекция высокотемпературной гексагональной фазы: $a_{H_{HT}}$ и $b_{H_{HT}}$ — параметры гексагональной фазы $P6_3/mmc; a_{H_{HT}}$ и $b_{H_{LT}}$ — параметры гексагональной фазы $P6_3cm$

раметрам низкотемпературной гексагональной фазы $P6_3 cm (a_{H_{IT}} \bowtie b_{H_{IT}})$:

$$\begin{cases} c_{H_{LT}} = c_{H_{HT}}; \\ a_{H_{LT}} = a_{H_{HT}} - b_{H_{HT}}; \\ b_{H_{LT}} = 2b_{H_{HT}} + a_{H_{HT}}; \end{cases} \begin{cases} a_{H_{HT}} = \frac{1}{3}(b_{H_{LT}} + a_{H_{LT}}); \\ b_{H_{HT}} = \frac{1}{3}(b_{H_{LT}} - a_{H_{LT}}). \end{cases}$$

Можно предполагать, что наблюдаемый нами концентрационный переход от фазы $P6_3 cm$ (H_{LT}) к фазе $P6_3 / mmc$ (H_{HT}) в окрестности 0,17 $\leq x \leq$ 0,20 содержит дополнительную промежуточную гексагональную фазу. К сожалению, метод полнопрофильного рентгенодифракционного анализа не может дать однозначного решения данной задачи. Тем более, что определенная технологическая неравновесность образцов приводит к существованию в области 0,15 $\leq x \leq$ 0,25 и орторомбической перовскитовой фазы. То есть в этой области *x* при комнатной температуре с увеличением *x* имеет место концентрационный реконструктивный переход от гексагональных фаз к перовскитовой (орторомбической) структуре.

Переход гексагональных фаз в перовскитовую сопровождается сначала (при $0,15 \le x \le 0,21$) увеличением $V_O(x)$, а затем его уменьшением (в чистой *O*-фазе).

В данном интервале x объемы $V_O < V_H$. Это соотношение легко объяснимо. В перовскитового типа структурах ионы типа A (Y, Ca) находятся в слоях плотнейшей кубической упаковки состава AO_3 . Между слоями такой упаковки находятся только ионы B(Mn). Относительная "рыхлость" гексагональной структуры (увеличенный V_{ABO_3}) связана с тем, что кислородные полиэдры AO_8 и BO_5 согласованы друг с другом через увеличенные пространства. Сравнительный анализ длин межатомных связей в кислородных полиэдрах (тригональные бипирамиды и октаэдры) гексагональной и перовскитовой структур (табл. 2, 3) показывает, что l_{B-O} в них близки при приблизительно одинаковой анизотропии в пределах полиэдров.

Таким образом, реконструкция структур практически не затрагивает межатомные расстояния внутри кислородных полиэдров (в первых координационных сферах металлов), а изменяются координационные числа: бипирамиды превращаются в октаэдры, а восьмивершинники ионов типа A — в 12-вершинные кубоктаэдры с соответствующим уплотнением структуры при реконструктивном преобразовании гексагональной структуры в перовскитовую. С данной точки зрения становится понятным образование YMnO₃ с перовскитовой структурой лишь под высоким внешним давлением.

Приведенные в табл. 2 и 3 длины межатомных связей l_{B-O} и l_{A-O} , определенные по позиционным параметрам для гексагональных и орторомбических перовскитовых фаз, позволяют видеть, что различия длин связей l_{B-O} в кислородных тригональных бипирамидах (*H*-фаза) и в октаэдрах (*O*-фаза) незначительны. Относительно большие различия длин связей между ионами типа *A* и кислородами бли-

	Таблица 2
Длины связей между атомами А-О и В-О для гекса	гональных
фаз составов Y ₁ CaMnO ₂ при температуре отжи	га 1150 °С

Состав, пространственная группа	<i>В</i> —О	<i>l_B</i> —O, нм	<i>A</i> =0	<i>l_А</i> —О, нм
YMnO ₃ P6 ₃ cm	Mn-O1 Mn-O2 Mn-O3 Mn-O4	$\begin{array}{c} 0,183(1) \\ 0,186 \\ 0,206 \\ 0,206 \end{array}$	$\begin{array}{c} A1 - 02 \\ A1 - 03 \\ A1 - 01 \\ A2 - 04 \\ A2 - 01 \\ A2 - 02 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,234(1) \\ 0,233 \\ 0,228 \\ 0,244 \\ 0,226 \\ 0,232 \end{array}$
Y _{0,85} Ca _{0,15} MnO ₃ <i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>	Mn-O1 Mn-O2 Mn-O3 Mn-O4	0,184 0,187 0,207 0,206	$\begin{array}{c} A1 - 02 \\ A1 - 03 \\ A1 - 01 \\ A2 - 04 \\ A2 - 01 \\ A2 - 02 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,235\\ 0,233\\ 0,229\\ 0,245\\ 0,226\\ 0,233\end{array}$
Y _{0,83} Ca _{0,17} MnO ₃ <i>P</i> 6 ₃ <i>mmc</i>	Mn-O1 Mn-O2	0,205 0,188	<i>A</i> —02	0,227
$Y_{0,81}Ca_{0,19}MnO_3$ $P6_3mmc$	Mn—O1 Mn—O2	0,206 0,188	<i>A</i> —O2	0,227
Y _{0,79} Ca _{0,21} MnO ₃ <i>P</i> 6 ₃ <i>mmc</i>	Mn-O1 Mn-O2	0,206 0,188	<i>A</i> —02	0,227
Y _{0,77} Ca _{0,23} MnO ₃ <i>P</i> 6 ₃ <i>mmc</i>	Mn—O1 Mn—O2	0,206 0,187	<i>A</i> —02	0,227
Y _{0,75} Ca _{0,25} MnO ₃ <i>P</i> 6 ₃ <i>mmc</i>	Mn—O1 Mn—O2	0,206 0,188	A02	0,227

жайшего окружения (l_{A-O}) связаны с деформацией идеальной перовскитовой структуры [13].

Изменения координационного числа ионов Mn от 5 к 6 при переходе от *H*- к *O*-структурам (реконструктивный переход), скорее всего, может происходить только через одну или несколько промежуточных структур. Дополнение координационных чисел ионов типа *A* и *B*, несущественно изменяя длины связей, изменяет углы между ними.

На схеме рис. 4 показано сечение элементарной орторомбической ячейки $y_0 = 1/4$, в котором нахо-

Таблица 3

Длины связей между атомами A-O и B-O для орторомбических фаз составов Y_{1 - x}Ca_xMnO₃ при температуре отжига 1150 °C

Состав, пространственная группа	<i>В</i> -О	<i>l_B</i> -O, нм	<i>A</i> –0	<i>l_A</i> —О, нм
Y _{0,85} Ca _{0,15} MnO ₃ Pnma	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,204(1) 0,196 0,201	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,249(1) \\ 0,224 \\ 0,227 \\ 0,231 \\ 0,264 \end{array}$
Y _{0,83} Ca _{0,17} MnO ₃ Pnma	Mn—O2 O1—Mn O2—Mn	0,204 0,196 0,201	A02 01A 02A A01 A02	0,249 0,224 0,227 0,231 0,264
Y _{0,81} Ca _{0,19} MnO ₃ Pnma	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,204 0,197 0,201	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	0,249 0,224 0,227 0,231 0,264
Y _{0,79} Ca _{0,21} MnO ₃ <i>Pnma</i>	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,204 0,197 0,201	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	0,249 0,224 0,227 0,231 0,265
Y _{0,77} Ca _{0,23} MnO ₃ <i>Pnma</i>	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,204 0,197 0,201	A02 01A 02A A01 A02	0,249 0,225 0,227 0,230 0,265
Y _{0,75} Ca _{0,25} MnO ₃ <i>Pnma</i>	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,204 0,197 0,201	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	0,249 0,224 0,227 0,231 0,264
Y _{0,7} Ca _{0,3} MnO ₃ Pnma	Mn—O2 O1—Mn O2—Mn	0,202 0,196 0,200	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,248\\ 0,224\\ 0,225\\ 0,229\\ 0,263\end{array}$
Y _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃ Pnma	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,200 0,196 0,199	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	$\begin{array}{c} 0,247\\ 0,224\\ 0,224\\ 0,225\\ 0,263\end{array}$
Y _{0,3} Ca _{0,7} MnO ₃ Pnma	Mn-O2 O1-Mn O2-Mn	0,199 0,197 0,199	$ \begin{array}{c} A - 02 \\ 01 - A \\ 02 - A \\ A - 01 \\ A - 02 \end{array} $	0,247 0,225 0,223 0,223 0,264

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2013 -







Рис. 5. Зависимость обратной намагниченности от температуры составов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ в поле H = 5 Э: x = 0.7; x = 0.5; x = 0.3; x = 0.5 — без поля

дятся ионы Mn и O. Можно видеть, что упорядочению неравноценных связей соответствует удвоение трансляции *a_p*, *c_p* — перовскитовой структуры.

До сих пор структурное упорядочение типа $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$, наблюдаемое в орторомбических фазах, связывалось с поворотами кислородных октаэдров, т. е. с антинаправленными смещениями ионов кислорода. Отметим, что наблюдаемые в рентгеновской дифракции сверхструктурные отражения в этом предположении трудно наблюдать из-за слабой рассеивающей способности атомов кислорода. Наблюдаемые нами сверхструктурные отражения связаны с выявленной анизотропией длин связей Mn—O и их упорядочением. Таким

образом, мультипликация перовскитовых ячеек данной орторомбической перовскитовой фазы $2a_P \times 2a_P \times 2a_P$ связана именно с этой особенностью структуры, а не только с поворотами октаэдров. Удвоение периода b_P вдоль оси y_O орторомбической перовскитовой фазы *Pnma* также связано с упорядочением неравноценных связей и вдоль оси y_O .

Результаты предварительных измерений магнитных свойств составов $Y_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $Y_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, $Y_{0,3}Ca_{0,7}MnO_3$ приведены на рис. 5. Можно видеть, что эффекты магнитного упорядочения в этих составах имеют место при температурах 30...100 К.

Заключение

В твердых растворах Y_{1-х}Ca_хMnO₃ при комнатной температуре в окрестности x = 0,15 проходит концентрационная граница между сегнетоэлектрической антиферромагнитной фазой Р63ст и центросимметричной фазой Р63/ттс. В области $0,17 \le x \le 0,25$ фаза *P*6₃/*mmc* реконструктивно переходит в орторомбическую перовскитовую фазу *Рпта*. Определено в системе $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$, что при концентрационном реконструктивном переходе от гексагональной структуры к перовскитовой изменения координационного числа ионов Mn от 5 к 6 не приводят в ближайшем окружении Mn к заметным изменениям длин связей *l*_{Mn-O}, изменяются только углы связей О-Мп-О. Сверхструктура орторомбической перовскитовой фазы твердых растворов Y_{1-x} Ca_xMnO₃ типа $2a_P \times 2a_P \times 2a_P$ образуется ортогональными симметрийно связанными цепочками О-Мп-О-Мп. Удвоение трансляции перовскитовой ячейки вдоль оси у установлено по антипараллельным смещениям ионов Mn. Обнаружены эффекты магнитного упорядочения при температурах порядка 50 К.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.)

Список литературы

1. Abrahams S. C. Atomic displacements at and order of all phase transitions in multiferroic $YMnO_3$ and $BaTiO_3$ // Acta Cryst. 2009. B65. P. 450–457.

2. Bos J.-W., Van Aken B. B., Palstra T. T. M. Disorder induced hexagonal-orthorhombic transition in $Y_{1-x}Gd_xMnO_3$ // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 4804–4807.

3. **Hemberger J., Schrettle F., Pimenov A.** et al. Multiferroic phases of $Eu_{1-x}Y_{x}MnO_{3}$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 035118.

4. Wood V. E., Austin A. E., Collings E. W. et. al. Magnetic properties of heavy-rare-earth orthomanganites // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 859–868.

5. Salvador P. A., Doan T.-D., Mercey B. et al. Stabilization of $YMnO_3$ in a Perovskite Structure as a Thin Film // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2592–2595.

6. Prokudina S. A., Rubinchik Y. S., Pavlyuchenko M. M. Solid-phase reactions in the system $Y_2O_3-Mn_2O_3$ // Inorg. Mater. 1976. V. 12. P. 598–603.

7. Moure C., Villegas M., Fernandez J. F. et al. Phase transition and electrical conductivity in the system YMnO3-CaMnO3 // Journal of Materials Science. 1999. V. 34. P. 2565—2568. 8. Разумная А. Г., Рудская А. Г., Куприянов М. Ф. и др. Фа-

зовые состояния в системе твердых растворов Y_{1-x}Ca_xMnO₃ //

ΦΤΤ. 2009. T. 51, \mathbb{N} 11. C. 2171–2174. 9. Sahu J. R., Serrao C. R., Ghost A. et al. Charge-order-driven multiferroic properties of $Y_1 - {}_xCa_xMnO_3$ // Solid State Commun. 2009. V. 149, N 1-2. P. 49-51.

УДК 537.228.1 + 539.219.1

В. Ю. Тополов, д-р физ.-мат. наук, проф., Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, e-mail: vutopolov@sfedu.ru, piezo@sfedu.ru,

С. Е. Филиппов, технолог,

А. А. Воронцов, вед. специалист,

НКТБ "Пьезоприбор", Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

ОСОБЕННОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ И ΓИΔΡΟСΤΑΤИЧЕСКОГО ΟΤΚΛИΚΑ ПОРИСТЫХ КЕРАМИК ТИПА ЦТС

Поступила в редакцию 22.12.2012

Проанализированы экспериментальные зависимости анизотропии пьезомодулей, продольных и гидростатических пьезокоэффициентов, а также квадратов параметров приема пористой сегнетопьезокерамики ЦТС-19 от объемной концентрации пор vp. Для объяснения особенностей пьезоэлектрической анизотропии, пьезочувствительности и гидростатического пьезоэлектрического отклика при 0,10
 $\leqslant v_p \leqslant 0,55$ рассчитаны эффективные параметры системы в рамках модели композита с элементами связности 1-3 и 3-0.

Ключевые слова: пористая сегнетопьезокерамика, ЦТС, анизотропия пьезомодулей, гидростатический пьезоэлектрический отклик, параметр приема

Пористые сегнетопьезокерамики (СПК) относятся к современным функциональным материалам и находят разнообразные применения в пьезоэлектрической, медицинской и гидроакустической технике. Связь между микроструктурой и эффективными электромеханическими (упругими, пьезо- и диэлектрическими) свойствами пористых СПК представляет несомненный академический и практический интерес [1-4]. В настоящее время наиболее исследованными являются пористые СПК типа ЦТС, их зарубежные аналоги типа PZT [2, 5-11] на основе твердых растворов $Pb(Zr_{1-x}Ti_{x})O_{3}$ со

10. Łukaszewicz K., Karut-Kalicińska J. X-Ray investigations of the crystal structure and phase transitions of YMnO3 // Ferroelectrics. 1974. V. 7. P. 81-82.

11. Gibbs A. S., Knight K. S., Lightfoot P. The high temperature phase transitions of hexagonal $YMnO_3$ // Phys. Rev. B. 2011. V. 83 (9). P. 094111.

12. Kim J., Koo Ya. M., Sohn K. S., Shin N. Symmetry-mode analysis of the ferroelectric transition in YMnO₃ // Applied Physics Lett. 2010. V. 97. P. 092902.

13. Glazer A. M. Simple ways of determining perovskite structures // Acta Cryst. 1975. A31. P. 756-762.

структурой типа перовскита. Эти материалы характеризуются высокими пьезоактивностью и пьезочувствительностью, а также значительным увеличением пьезокоэффициентов g_{33}^* , $|g_{31}^*|$, квадрата параметра приема $(Q_{33}^*)^2 = d_{33}^* g_{33}^*$, их гидростатических аналогов $g_h^* = g_{33}^* + 2g_{31}^*, (Q_h^*)^2 = d_h^* g_h^*$ и т. п. в широком интервале объемной концентрации пор (пористости) v_p [2-6] по сравнению с подобными параметрами монолитной СПК. Данное преимущество позволяет использовать пористые СПК непосредственно для регистрации объемных сигналов в газовых и жидких средах, не прибегая к принятому в традиционных аналогах преобразованию этих сигналов в одноосные. Датчики на основе пористой СПК конструктивно просты и отличаются высокой надежностью благодаря отсутствию подвижных и хрупких деталей или узлов, мембран и других аналогичных элементов традиционных датчиков. По сравнению с монолитной СПК пористые керамические материалы характеризуются меньшими плотностями, скоростями распространения звуковых волн и достаточно низким акустическим импедансом, что определяет лучшее акустическое согласование данных материалов с телом человека или животных, жидкими и газообразными средами.

Известны ограниченные экспериментальные данные по микроструктуре пористых СПК (см., например, работы [2, 6, 10, 11]), а также несколько микромеханических моделей (см., например, работы [3, 4, 10]) для прогнозирования эффективных свойств этих материалов при различных значениях v_n. Эмпирические зависимости нормированных пьезокоэффициентов и других параметров пористой СПК типа ЦТС от v_p впервые предложены авторами работы [2]. Эти зависимости основаны на обширных экспериментальных данных по ряду пористых СПК типа ЦТС. На основе микромеханических моделей, содержащих элементы связности 1—3 [4, 12], 2—2 [4, 12], 3—1 [3] и 3—3 [10, 13] (по терминологии Ньюнэма [14]), предложена интерпретация концентрационных зависимостей ряда эффективных параметров пористых СПК. Однако в литературе не проводилось сравнительного анализа экспериментальных данных по пьезоэлектрическим свойствам и их анизотропии в широком интервале v_n . До настоящего времени подробно не рассматривали факторы, влияющие на пьезоэлектрическую анизотропию и гидростатические параметры пористой СПК в широком интервале v_n. Цель настоящей работы — анализ новых экспериментальных данных по пористой СПК ЦТС-19 и интерпретация особенностей ее пьезоэффекта в рамках модели композита с различными элементами связности.

Объектами исследования являются образцы пористой СПК, полученной на основе ЦТС-19 и порообразователя щавелекислого аммония 1-водного. Образцы были изготовлены в НКТБ "Пьезоприбор" ЮФУ методом компрессионного прессования при давлении до 6 · 10⁷ Па с последующим формированием пористого каркаса, путем удаления порообразователя при нагревании до 653 К и спекания по стандартному методу для материала ЦТС-19. В полученных образцах достигалась концентрация объемная пор до $v_n = 0,60$. Воздушная поляризация пористых керамических образцов проводилась во внешнем электрическом поле напряженностью E = 1 MB/м. Чувствительность пористой СПК к акустическому давлению определяли на герметизированных образцах-пьезоэлементах в форме диска диаметром 20,0 мм и высотой 6,0 мм с вектором остаточной поляризации **P**_R, параллельным оси симметрии диска. Электрофизические измерения проводили на образцах-пьезоэлементах диаметром 20,0 мм и высотой 3,0 мм.

Экспериментальные зависимости пьезоэлектрических свойств и квадратов параметров приема пористой СПК представлены на рис. 1 (кривые *1* на всех графиках). Отметим, что исследуемый материал в широком интервале значений v_p характеризуется слабой зависимостью пьезомодуля

 $d_{33}^*(v_p) \ (d_{33}^*(v_p) \approx d_{33}^{(1)},$ где $d_{33}^{(1)}$ — пьезомодуль монолитной СПК)*, значительной анизотропией пьезомо-



Рис. 1. Экспериментальные (кривая *I*) и расчетные (кривые 2—5) концентрационные зависимости фактора анизотропии пьезомодулей $\zeta_{d3j} = d_{33}^*/d_{31}^*$ (*a*) и следующих нормированных эффективных параметров пористой СПК ЦТС-19 при комнатной температуре: пьезокоэффициент $g_{33}^*/g_{33}^{(1)}$ (*b*), квадрат параметра приема $(Q_{33}^*)^2/(Q_{33}^{(1)})^2$ (*b*), гидростатический пьезокоэффициент $g_h^*/g_h^{(1)}$ (*c*), гидростатический пьезокоэффициент $g_h^*/g_h^{(1)}$ (*b*), квадрат гидростатического параметра приема $(Q_h^*)^2/(Q_h^{(1)})^2$ (*b*). На всех графиках кривая 2 рассчитана для системы "СПК стержни — пористая СПК матрица с $m_p = 0, 5, \rho_p = 1$ ", кривая 3 — для системы "СПК стержни — пористая СПК матрица с $m_p = 0, 6, \rho_p = 1, 5$ ", кривая 4 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 10$ ", а кривая 5 — для системы "СПК стержни — неполяризованная пористая матрица с $m_p = 0, 7, \rho_p = 100$ "

дулей $\zeta_{d3j} = d_{33}^*/d_{31}^*$ (кривая *1* на рис. 1, *a*) и монотонным возрастанием параметров, характеризующих пьезочувствительность (например, $g_{33}^*(v_p)$, $g_h^*(v_p)$, $[Q_{33}^*)(v_p)]^2$ и $[Q_h^*(v_p)]^2$, см. кривые *1* на рис. 1, *б*, *в*, *д*, *е*, соответственно).

Немонотонное поведение фактора анизотропии $\zeta_{d3j}(v_p)$ (кривая *1* на рис. 1, *a*) можно объяснить изменениями микроструктуры пористой СПК. Такие

^{*} Далее мы используем верхний индекс 1 для обозначения электромеханических свойств и других параметров монолитной СПК.





Рис. 2. Микроструктура пористой СПК ЦТС-19 при $v_p = 0,25$ (a, δ) и $v_p = 0,45$ (e, ϵ). Микрофотографии на рис. 2, a, e сделаны на продольных сколах (вдоль оси поляризации), микрофотографии на рис. 2, δ, ϵ – на поперечных сколах (перпендикулярно оси поляризации) с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL-6390LA

изменения проявляются, например, при $v_p \approx 0,20$ и $v_p \approx 0,35$ и коррелируют с изменениями ряда параметров, связанных с продольным и гидростатическим пьезоэффектом. Существенное изменение фактора анизотропии $\zeta_{d3j}(v_p)$ в интервале 0,50 < v_p < 0,55 (кривая *I* на рис. 1, *a*) обусловлено главным образом изменениями пьезомодуля $d_{31}^*(v_p)$, что, в свою очередь, влияет на гидростатические параметры (кривые 1 на рис. 1, г-е). Аналогичный вид кривых $g_{33}^*(v_p)$ и $[Q_{33}^*(v_p)]^2$ (см. кривые 1 на рис. 1, б и в), а также кривых $g_h^*(v_p)$ и $[Q_h^*(v_p)]^2$ (см. кривые 1 на рис. 1, д и е) наблюдается при условии слабого изменения $d_{33}^*(v_p)$. Корреляция между $\zeta_{d3i}(v_p)$ и $d_h^*(v_p)$ (ср. кривые 1 на рис. 1, a и c) не имеет аналогов в литературе и свидетельствует в пользу важной роли микроструктуры и ее изменений в формировании анизотропного пьезоэлектрического отклика пористой СПК типа ЦТС.

Примеры микроструктуры пористой СПК (рис. 2) позволяют выделить сплющенную форму большинства пор и наличие протяженных СПК областей, обеспечивающих высокую пьезоактивность образцов вдоль оси поляризации. При увеличении объемной концентрации пор v_p наблюдаются изменения микроструктуры образцов (ср. рис. 2, *в*, *е* и рис. 2, *а*, *б*): это проявляется в своеобразном "разрыхлении" образцов. Вместе с тем остаются вышеупомянутые СПК области, от которых зависят пьезоэлектрические и другие свойства образцов.

Интерпретация полученных экспериментальных данных проводится в рамках модели пористой СПК (рис. 3), представляющей собой "композит в композите". При этом существенными являются элементы связности 1—3, т. е. система длинных пьезоактивных стержней в протяженной матрице. Непрерывное распределение СПК компонента в одном направлении (вдоль оси поляризации OX_3) приводит к слабому

изменению пьезомодуля $d_{33}^*(v_p)$ и влияет на пьезоэлектрическую анизотропию пористых образцов. Предполагается, что однонаправленные СПК стержни в форме кругового цилиндра регулярно распределены по объему образца. Окружающая стержни керамическая матрица является пористой и описывается связностью 3—0. Каждая воздушная пора (см. вставку на рис. 3) характеризуется отношением длин полуосей сфероида $\rho_p = a_1/a_3 \ge 1$. Поры считаются равномерно распределенными по

всей матрице, а линейные размеры отдельной поры — значительно меньшими радиуса СПК стержня. Мы рассматриваем два случая пористой матрицы — поляризованной вдоль *OX*₃ (пьезоактивной) и не-поляризованной (пьезопассивной). Сплющивание



Рис. 3. Схематическое изображение элементов пористой СПК: $(X_1X_2X_3)$ — прямоугольная система координат; *m* и (1 – *m*) — объемные концентрации монолитных СПК стержней и пористой керамической матрицы соответственно; *m_p* — объемная концентрация пор в пористой керамической матрице; *a_f* — длины полуосей поры (сфероидального воздушного включения)

пор может затруднять поляризацию керамической матрицы, однако способствует усилению анизотропии ее упругих свойств [4, 15]. Говоря об анизотропии упругих свойств матрицы, подчеркнем важное влияние отношений ее модулей упругости $c_{11}^{(2)E}/c_{13}^{(2)E}$ и $c_{11}^{(2)E}/c_{33}^{(2)E}$ [15] на поперечный (d_{31}^* , g_{31}^*) и гидростатический (d_h^* , g_h^*) пьезоэффект пористого СПК образца. Полный набор модулей упруго-

сти c_{ab}^{*E} , пьезокоэффициентов e_{ij}^* и диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{pp}^{*\xi}$ пористой СПК определяется в рамках метода эффективного поля

[4, 15] с учетом электромеханического взаимодействия между СПК стержнями. Предварительно по методу [16] рассчитывают аналогичные электромеханические константы пористой матрицы. Объемная концентрация пор в образце (рис. 3) определяется как $v_p = (1 - m)m_p$. Для расчетов используют измеренные при комнатной температуре электромеханические константы монолитной СПК ЦТС-19 [4, 17]. Переход от c_{ab}^{*E} , e_{ij}^* и $\varepsilon_{pp}^{*\xi}$ к пьезомодулям d_{3j}^* , d_h^* , g_{3j}^* , g_h^* и другим параметрам пористой СПК проводится в соответствии со стандартными формулами [4, 17] для электроупругой среды. Расчетные результаты (см. кривые 2-4 на рис. 1) свидетельствуют в целом в пользу развитых модельных представлений и показывают, что одной связности (определенной микрогеометрии) недостаточно для описания особенностей анизотропного пьезоэлектрического отклика пористой СПК. Различия между расчетными и экспериментальными кривыми на рис. 1 могут быть обуслов-

лены неучетом формирования открытых пор, распространяющихся вдоль оси поляризации OX_3 и приводящих к связности 3—3 [2, 5, 6]. Более того, система сплющенных пор в реальных образцах (см. рис. 2) не является однонаправленной. Это влияет на модули упругости матрицы и механические поля внутри пористых образцов, а как следствие — на их эффективные параметры.

Представленные на рис. 1 результаты интересно сравнить с экспериментальными данными [6] по пористой СПК РZТ-5Н и родственным композитам "СПК РZТ-5Н — полимер". Например, при $v_p = 0,40$ достигаются отношения $g_{33}^*/g_{33}^{(1)} \approx 2,6$ и $(Q_{33}^*)^2/(Q_{33}^{(1)})^2 \approx 1,5$ [6], причем эти отношения оказываются ниже тех, что относятся к пористой



Рис. 4. Расчетные (*a*) и экспериментальные (*б*) концентрационные зависимости фактора анизотропии пьезомодулей $\zeta_{d3j} = d_{33}^*/d_{31}^*$ (кривая *1*), нормированного пьезокоэффициента $g_{33}^*/g_{33}^{(1)}$ (кривая *2*) и нормированного квадрата параметра приема $(Q_{33}^*)^2/(Q_{33}^{(1)})^2$ (кривая *3*) пористой СПК ЦТС-19. Расчеты (*a*) проведены с помощью формул-аппроксимаций [2], основанных на экспериментальных данных по пористым СПК типа ЦТС. Экспериментальные данные (*b*) взяты из работ [4, 12]

СПК ЦТС (см. кривые *1* на рис. 1, *б*, *в*). В предшествующих работах [4, 12] показано, что равенство $(Q_{33}^*)^2/(Q_{33}^{(1)})^2 = g_{33}^*/g_{33}^{(1)}$ выполняется с точностью до 2 % при 0,10 $\leq v_p \leq$ 0,55. По нашему мнению, более низкие значения данных отношений объясняются более высокой, чем у ЦТС-19, диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{33}^{*\sigma}$, а неравенство $(Q_{33}^*)^2/(Q_{33}^{(1)})^2 \neq g_{33}^*/g_{33}^{(1)}$ связано с особенностями микроструктуры пористой СПК РZТ-5Н [6].

стями микроструктуры пористой СПК РZТ-5Н [6]. Далее можно сравнить кривые 1 на рис. 1, a-e и кривые на рис. 4. Различия между данными кривыми (конфигурация и численные значения) объясняются особенностями микроструктуры и поляризации пористых СПК образцов. В пользу влияния условий поляризации косвенно свидетельствуют кривые 2-5 на рис. 1, a-e: переход от неполяризованной матрицы к поляризованной приводит к заметным изменениям $\zeta_{d3j}(v_p)$ и других параметров пористой СПК. Это обстоятельство, наряду с особенностями микроструктуры, следует учитывать в дальнейших пьезотехнических, гидроакустических и других приложениях.

Заключение

В работе определены экспериментальные зависимости анизотропии пьезомодулей, продольных и гидростатических пьезокоэффициентов, а также квадратов параметров приема пористой СПК ЦТС-19 от объемной концентрации пор v_p при комнатной температуре. Изменения фактора анизотропии $\zeta_{d3j}(v_p)$ при $v_p \approx 0,20$ и $v_p \approx 0,35$ коррелируют с изменениями $d_h^*(v_p)$ и других параметров пористой СПК.

В рамках модели "композит в композите" с элементами связности 1—3 и 3—0 рассчитаны зависимости ряда параметров пористой СПК ЦТС-19 от v_p в интервале $0,10 \le v_p \le 0,55$. Согласие между расчетными и экспериментальными данными, а также изменения поведения параметров при переходе от неполяризованной к поляризованной керамической матрице свидетельствуют в пользу важной роли системы СПК стержней и анизотропных упругих свойств матрицы в формировании анизотропных пьезоэлектрических свойств, высокой пьезочувствительности и значительного гидростатического отклика пористой СПК типа ЦТС.

Полученные результаты позволяют эффективно использовать пористую СПК ЦТС-19 в качестве материала с высокой пьезочувствительностью (в том числе гидростатической) и достаточно большой пьезоэлектрической анизотропией.

Авторы благодарны д-ру техн. наук, проф. Паничу А. Е., канд. физ.-мат. наук Еремкину В. В., Брыль О. Е. (ЮФУ, Ростов-на-Дону) и Prof. Dr. С. R. Bowen (University of Bath, Бат, Великобритания) за интерес к тематике исследований сегнетоэлектрических и родственных материалов, а также за ценные замечания при представлении результатов исследований. Особая благодарность Брыль О. Е. (ЮФУ, Ростов-на-Дону) за помощь в подготовке микрофотографий, характеризующих микроструктуру пористой СПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007—2013 годы".

Список литературы

1. Rittenmyer K., Shrout T., Schulze W. A., Newnham R. E. Piezoelectric 3–3 composites // Ferroelectrics. 1982. V. 41. P. 189–195.

2. Лопатин С. С., Лупейко Т. Г. Свойства пористой пьезоэлектрической керамики типа цирконата—титаната // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1991. Т. 27, N 9. С. 1948—1951.

3. **Kar-Gupta R., Venkatesh T. A.** Electromechanical response of porous piezoelectric materials // Acta Materialia. 2006. V. 54, N 15. P. 4063–4078.

4. **Topolov V. Yu., Bowen C. R.** Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics. London: Springer, 2009. 202 p.

5. Kara H., Perry A., Stevens R., Bowen C. R. Interpenetrating PZT / polymer composites for hydrophones: models and experiments // Ferroelectrics. 2002. V. 265. P. 317–332.

6. Kara H., Ramesh R., Stevens R., Bowen C. R. Porous PZT ceramics for receiving transducers // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. 2003. V. 50, N 3. P. 289–296.

7. Kumar B. P., Kumar H. H., Kharat D. K. Study on poreforming agents in processing of porous piezoceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2005. V. 16, N 10. P. 681–686.

8. **Kumar B. P., Kumar H. H., Kharat D. K.** Study on microstructure, piezoelectric and dielectric properties of 3–3 porous PZT composites // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2006. V. 17, N 7. P. 515–518.

9. Zeng T., Dong X. L., Chen H., Wang Y. L. The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application // Materials Science and Engineering B. 2006. V. 131, N 1–2. P. 181–185.

10. Levassort F., Holc J., Ringgaard E., Bove T., Kosec M., Lethiecq M. Fabrication, modelling and use of porous ceramics for ultrasonic transducer applications // Journal of Electroceramics. 2007. V. 19, N 1. P. 127–139.

11. Guo R., Wang C.-A., Yang A. Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties of 1–3 type porous PZT ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2011. V. 31, N 4. P. 605–609.

12. Воронцов А. А., Глушанин С. В., Тополов В. Ю., Панич А. Е. Особенности пьезоэффекта и пьезочувствительности пористых керамик и композитов на основе Pb(Zr, Ti)O₃ // Перспективні задачі інженерної науки: Збір. наук. праць / Під ред. В. І. Большакова. Вип. 5. Дніпропетровськ: Gaudeamus, 2003. С. 107—114.

13. Bowen C. R., Topolov V. Yu. Piezoelectric sensitivity of $PbTiO_3$ -based ceramic / Polymer composites with 0-3 and 3-3 connectivity // Acta Materialia. 2003. V. 51, N 17. P. 4965–4976.

14. Newnham R. E. Molecular mechanisms in smart materials // MRS Bulletin. 1997. V. 22, N 5. P. 20–34.

15. Тополов В. Ю., Филиппов С. Е., Воронцов А. А. Пьезоэффект и анизотропия электромеханических свойств новых 1—0—3-композитов на основе сегнетопьезокерамики // Нанои микросистемная техника. 2011. № 9. С. 13—19.

16. **Dunn M. L., Taya M.** Electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V. 76, N 7. P. 1697–1706.

17. Хорошун Л. П., Маслов Б. П., Лещенко П. В. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 208 с.

УДК 544.723

И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, проф., зав. каф., e-mail: micro@pnzgu.ru,

В. А. Мошников², д-р физ.-мат. наук, проф.,

И. А. Пронин¹, аспирант ¹ ФГБОУ ВПО "Пензенский государственный университет"

² ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)"

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАПРАВЛЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДИОКСИДА ОЛОВА НА ФОРМЫ И КОНЦЕНТРАЦИЮ АДСОРБИРОВАНННОГО КИСЛОРОДА

Поступила в редакцию 21.01.2013

Проведен анализ температурной зависимости концентраций и форм кислорода на нелегированном и легированном полупроводниковом диоксиде олова. Выяснено, что основными формами кислорода при температурах функционирования большинства газовых сенсоров являются O^- и O^{2-} . При легировании материнского оксида ионами, чья льюисовская сила больше, происходит рост концентраций всех форм поверхностного кислорода. Однако во всех случаях основной вклад в газочувствительность полупроводниковых материалов вносит их дефектность.

Ключевые слова: газовый сенсор, хемосорбированный кислород, льюисовский центр, собственные дефекты

Хемосорбированный кислород на поверхности чувствительных элементов газовых сенсоров участвует в процессе детектирования подавляющего числа газов-восстановителей. Так, конверсия этанола на поверхности сенсора протекает по следующим механизмам [1]:

> $\beta \cdot C_2 H_5 OH + O_{\beta(ads)}^{\alpha-} \rightarrow$ $\rightarrow \beta \cdot CH_3 CHO + \beta \cdot H_2 O + \alpha \cdot e^-,$ $C_2 H_5 OH \rightarrow C_2 H_4 + H_2 O,$

где α , β — индексы и коэффициенты уравнения; e^- — электрон.

Первый механизм реализуется на поверхностных центрах типа Льюиса, а второй — на центрах типа Бренстеда и не сопровождается обменом электронами между адсорбированной молекулой и зоной проводимости газочувствительного полупроводника. Последний не обеспечивает хеморезистивный эффект, поэтому он нежелателен при детектировании. Отсюда вытекает, что концентрация и форма кислорода на поверхности оказывают одно из решающих влияний на процессы анализа газов полупроводниковыми оксидами.

Однако данные по формам и температурным диапазонам существования различных форм кислорода на полупроводниковых оксидах весьма противоречивы [2—4]. Так, автор [5] говорит о существовании следующих форм кислорода:

Форма адсорбированного кислорода											Температура десорбции, °С							
02			•			•						•		•			· 85	
O_2^-																	· 150	
O_2^2	_																· 560	
0																	. >600	

Таким образом, анализ форм кислорода существования кислорода на поверхности в широких температурных диапазонах представляет собой актуальную задачу, решению которой посвящена данная работа.

На рис. 1 представлены зависимости удельной проводимости тонких газочувствительных пленок, полученных методом золь-гель-технологии [6—10]. Зависимости рис. 1, *а* были получены для образцов, помещенных под колпак вакуумной установки при уровне вакуума 10^{-3} мм рт. ст., что минимизировало влияние адсорбции кислорода на исследуемые образцы. Зависимости рис. 1, *б* были получены для тех же образцов, помещенных в муфельную печь вместе с силикагелем для исключения влияния адсорбции воды на поверхности образцов.

Введение в диоксид олова модификатора с более низким $\frac{q^2}{r}$ (где q, r – заряд и радиус иона-модификатора соответственно) приводит к уменьшению числа бренстедовских центров и росту вклада центров типа Льюиса [11]. Наоборот, при введении в диоксид олова таких элементов, как ванадий и молибден, наблюдается рост общего числа кислотных центров на поверхности. В этом случае наибольший вклад в поверхностную кислотность вносят бренстедовские центры. В таблице приведен ряд ионов и соответствующие им значения $\frac{q^2}{r}$. Для исследования влияния центров типа Льюиса на поверхностные формы кислорода выбран оксид индия In₂O₃. Введение этого оксида в диоксид олова в малых концентрациях приводит к образованию твердого раствора, причем предельное значение растворимости х существенно зависит от дефектности исходного диоксида олова (от концентрации



Рис. 1. Зависимость удельной проводимости газочувствительных пленок различного состава от температуры: *а* — вакуумная камера; *б* — сухой воздух

Значение <u>q²</u> для ряда ионов модификаторов														
Ион	La ⁺³	In ⁺³	Fe ⁺³	Sn ⁺⁴	V ⁺⁵	Mo ⁺⁶								
$\frac{q^2}{r}$, отн. ед.	8,5	11,1	14,0	23,2	46,3	60								

вакансий в подрешетке кислорода). При дальнейшем повышении концентраций оксида индия происходит его сегрегация на поверхности SnO₂ в виде островковой структуры.

На рис. 2 представлена функция $\Delta \sigma(T)$, полученная вычитанием проводимостей газочувствительного материала в вакууме и сухом воздухе. Таким образом, функция $\Delta \sigma(T)$ имеет смысл избы-



Рис. 2. Разность проводимостей газочувствительных пленок различного состава в вакууме и сухом воздухе в диапазоне температур

точной проводимости полупроводника в бескислородной атмосфере.

Из рис. 2 можно сделать ряд выводов:

- на зависимости Δσ(T) имеется два максимума

 первый в диапазоне температур 450...550 К,
 второй в диапазоне 800...900 К. Вероятно, эти максимумы отвечают двум различным хемосорбированным формам кислорода. На взгляд авторов, первый максимум отражает форму кислорода О⁻, а второй форму O^{2−}. В температурном минимуме разностей проводимости имеют место обе формы. При этих температурах происходит максимальное обеднение объема газочувствительного материала электронами;
- низкотемпературный максимум разности проводимостей нелегированного диоксида олова (*T* ≈ 300 K), вероятно, определяется формой кислорода O₂;
- легирование SnO₂ катионами, представляющими собой более сильные льюисовские центры (In³⁺, Fe³⁺, La³⁺), чем ионы Sn⁴⁺, приводит к уменьшению разности проводимостей для всего диапазона температур. Это связано с ростом устойчивости группировки центра типа Льюиса (ион металла с хемосорбированным кислороа²

дом) с ростом $\frac{q^2}{r}$ легирующей примеси;

 смещение максимума разности проводимостей формы кислорода О⁻ для легированных ионами с большим значением ^{q²}/_r в область низких температур. Это, видимо, также определяется большой устойчивостью группировки "ион металла — хемосорбированный ион кислорода";

легирование ионами с большей льюисовской кислотностью, нежели Sn⁴⁺, вероятно, приводит к отсутствию на поверхности низкотемпературной формы кислорода O₂⁻.

Оценим поверхностную плотность форм кислорода O²⁻ и O⁻, пользуясь известной формулой концентрации носителей заряда:

 $\sigma = n\mu q,$

где *n* — концентрация электронов в зоне проводимости полупроводника; µ — их подвижность; *q* заряд. Тогда поверхностную плотность хемосорби-





рованной формы кислорода O⁻ найдем из соотношения $n_{O^-} = \frac{\Delta \sigma}{\mu q}$ в диапазоне температур 350...650 K, а формы O²⁻ из $n_{O^{2-}} = \frac{\Delta \sigma}{2\mu q}$ в диапазоне температур 650...950 K. С учетом температурной зависимости подвижности электронов в диоксиде олова $\mu(T) = 1,598 \cdot 10^{-3} + 1,379 \cdot 10^{-6} T [m^2/B \cdot c]$ в диапазоне температур 300...1000 K [12] концентрация

форм кислорода на поверхности представлена на

рис. 3.

Таким образом, проведен анализ температурной зависимости концентраций и форм кислорода на нелегированном и легированном полупроводниковом диоксиде олова. Выяснено, что основными формами кислорода при температурах функционирования большинства газовых сенсоров являются O^- и O_2^- . При легировании материнского оксида ионами, чья льюисовская сила больше, происходит рост концентраций всех форм поверхностного кислорода. Однако во всех случаях основной вклад в газочувствительность полупроводниковых материалов вносит их дефектность.

Список литературы

1. **Румянцева М. Н.** Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова: Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2009. 46 с.

2. Малышев В. В., Писляков А. В., Крестников И. Ф., Крутов В. А., Зайцев С. Н. Чувствительность полупроводниковых газовых сенсоров к водороду и кислороду в инертной газовой среде // ЖАХ. 2001. 56, № 9. С. 976—983.

3. Румянцева М. Н., Гаськов А. М. Природа газовой чувствительности нанокристаллических оксидов металлов // Журн. Прикладной химии. 2001. Т. 74 (3). С. 430–434.

4. Симаков В. В., Ворошилов С. А. Поверхностный ионный транспорт в тонкопленочных хеморезисторах // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2006. Т. 4, № 1. С. 38—40.

5. **Сысоев В. В.** Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металло-оксидных тонких пленок и наноструктур: Автореф. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2009. 39 с.

6. 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.

7. 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.

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

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

10. Аверин И. А., Александрова О. А., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Типы фазового распада рас-

творов полимеров // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 7. С. 12—14.

11. **Карпова С. С.** Механизм взаимодействия восстанавливающих газов с оксидами металлов // Изв. Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2012. № 6. С. 15—24.

12. **Gopel W., Hesse J., Zemel J. N.** (eds.). Sensors and "Start" Molecular Nanostructures: Component for Future Information Technologies, Sensors // Weinheim: VCH, 1995. V. 8. 295 p.

13. Tomaev V. V., Moshnikov V. A., Miroshkin V. P., Gar'kin L. N., Zhivago A. Yu. Impedance spectroscopy of

УДК 621.315.592:541.64:504.3.064.3

М. М. Фалчари, аспирант, e-mail: Larina7566@yandex.ru, T. В. Семенистая, канд. техн. наук, доц., e-mail: semenistaya@yandex.ru, H. К. Плуготаренко, доц., П. Лу, аспирант, e-mail: sweet200183@mail.ru, ФГАОУ ВПО "Южный федеральный университ

ФГАОУ ВПО "Южный федеральный университет" в г. Таганроге

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПАН С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

Поступила в редакцию 23.11.2012

Проведен расчет димера, тримера и тетрамера молекулы полиакрилонитрила (ПАН) с использованием квантово-химического метода. Проведено моделирование образования молекул ПАН методами Ванга—Ландау и энтропического моделирования Монте-Карло на основе модели с фиксированным валентным углом. Разработана технология получения газочувствительного материала на основе ПАН и Аg-содержащего ПАН. Получены электропроводящие пленки ПАН и Ag-содержащего ПАН методом пиролиза под действием некогерентного ИК излучения.

Ключевые слова: функциональные электропроводящие полисопряженные полимеры, металл-полимерные органические композиты, полупроводник, газочувствительные материалы, математическое моделирование, метод Монте-Карло, квантово-химические расчеты

Введение

Применение тонких пленок органических полупроводников в качестве материалов химических сенсоров открывает большие возможности для создания газовых датчиков нового поколения с улучшенными метрологическими характеристиками. metal-oxide nanocomposites // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 5. С. 624.

14. Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А., Плех М. Е. Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 3. С. 143—146.

15. **Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А., Луцкая О. Ф.** Фазовые и структурные превращения в нанокомпозитах на основе SnO₂—SiO₂—In₂O₃ // Изв. Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2006. № 2. С. 40.

Неоспоримыми преимуществами указанного класса соединений является высокая химическая и термическая стабильность, обусловленная наличием в их структуре разветвленной системы π-сопряжения и их способностью к обратимому присоединению (экстракоординации) различных молекул. Особый интерес представляют пленки электропроводящих полисопряженных полимеров. Одним из таких полимеров является полиакрилонитрил (ПАН).

Применение пленок металлсодержащего ПАН в качестве газочувствительного элемента сенсора базируется на адсорбционно-резистивном эффекте, состоящем в изменении сопротивления при селективном поглощении молекул газа [1—3]. Оптимизация адсорбционно-резистивных свойств ПАН может быть достигнута в результате введения в ПАН солей переходных металлов в небольших концентрациях либо управлением надмолекулярной структурой за счет различных методов формирования пленок материала [4—6].

Известно, что электропроводящие свойства ПАН проявляются в результате термической обработки полимера [7, 8]. Таким образом, в целях разработки технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН для изготовления газочувствительных элементов сенсора (диоксид азота и хлора) осуществлен выбор метода формирования материала, его состава и проведено математическое моделирование процесса формирования полимерной структуры ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло.

Методика эксперимента

Проводящий материал из органических полимеров получают различными методами: термическим отжигом, ИК отжигом, пиролизом и комбинированными методами.

ПАН является линейным полимером [—CH₂— CH(CN)—]_n и диэлектриком. При нагревании

ПАН происходят его термохимические изменения, при этом основными процессами термодинамического превращения ПАН являются внутримолекулярная и межмолекулярная циклизации, межмолекулярное сшивание с образованием лестничного пространственно-структурированного полимера [9, 10]. При дальнейшем нагревании такого ПАН в среде инертного газа до 1000...2000 °С получают углеродные материалы [11, 12].

Для формирования полупроводникового материала на основе пленок ПАН выбран метод пиролиза под действием некогерентного ИК излучения. При обработке ПАН некогерентным ИК излучением происходят взаимодействие нитрильных групп и циклизация полимера, что приводит к его термостабилизации и увеличению электропроводимости. В зависимости от интенсивности ИК излучения получаются структуры ПАН с различными значениями электропроводности [8, 13]. Действие ИК излучения на колебательную энергию отдельных связей макромолекулы ПАН позволяет резко повысить скорость химических превращений и значительно сократить время процесса формирования материала [14]. При повышенных температурах ПАН подвергается химическому превращению в полимер циклической структуры, содержащий сопряженные двойные связи. В зависимости от условий пиролиза (вакуум или воздух, водород, азот и аммиак под давлением) образуются продукты с различными свойствами. При структурировании ПАН процесс ИК отжига имеет следующие стадии:

- удаление растворителя из пленки;
- образование водородной связи, способствующей замыканию цикла;
- циклизация нитрильных групп с образованием системы сопряженных связей —С=N— [15, 16]. Для формирования газочувствительного материала использовали пленкообразующие растворы состава:
- ПАН (Aldrich 181315) марки "химически чистый" в качестве газочувствительного компонента;
- нитрат серебра (AgNO₃) марки "химически чистый" в качестве модифицирующей добавки для повышения избирательности и адсорбционной активности ПАН;
- диметилформамид (ДМФА) марки "химически чистый" в качестве растворителя обоих компонентов.

Состав, структура и свойства растворов и получаемых из них пленок определяются как физикохимическими процессами, происходящими в исходном растворе, так и процессами, протекающими на последующих технологических операциях,

- т. е. зависят от:
- природы (химического состава) исходных компонентов и первичной среды;
- порядка приготовления раствора;
- времени созревания раствора;
- способа и режимов нанесения пленкообразующего раствора;
- режимов термообработки.

Для моделирования образования полимерных структур чаще прибегают к статистическим методам, наиболее известным из которых является метод Монте-Карло (МК) [17, 18].

Метод моделирования МК использовали в совокупности с методом Метрополиса, энтропическим методом моделирования и алгоритмом Ванга—Ландау. Метод Метрополиса позволяет определить энергетически выгодную конфигурацию, метод энтропического моделирования учитывает вероятность энергетических состояний, а метод Ванга— Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний. Реализация алгоритма осуществлялась в программном пакете MATLAB 7.0.

При квантово-химических расчетах димера, тримера и тетрамера молекулы ПАН использован программный пакет Gaussian'09. Расчеты проводились методом B3LYP в базисе 6-31G.

Для контроля толщины полученных образцов пленок использовался метод интерференционной микроскопии. Толщина образцов измерялась на микроинтерферометре Линника МИИ-4 в белом свете. Использовали объектив с апертурой 0,65. Диапазон измерения МИИ-4 до 1,3 мкм. Погрешность измерений 10 %. Полученное среднее значение толщины пленки *h* определялось по серии трех-пяти измерений.

Для проведения измерений электрического сопротивления на поверхности пленок формировали серебряные контакты с помощью электропроводящего клея на расстоянии 1 мм друг от друга. Измерения сопротивления полученных образцов пленок проводили с использованием тераомметра Е6-13А. Газочувствительность полученных образцов определяли к диоксиду азота и к хлору при температуре 22 °С. Измеряемым параметром являлось сопротивление образца, которое изменялось в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере. Чувствительность сенсорного элемента оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S, который рассчитывали как относительное изменение сопротивления образца на воздухе и в атмосфере детектируемого газа к сопротивлению его на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Для изучения систем, имеющих грубый "ландшафт" потенциальной энергии с множеством локальных минимумов, при рассмотрении фазовых переходов и других явлений, происходящих при низких температурах, высоких плотностях или в присутствии сложных молекулярных компонентов, приходится модифицировать стандартные подходы. Такие модификации, предложенные в прошлом десятилетии, известны теперь под общим названием обобщенных ансамблей МК [19, 20]. К ним относятся расширенный ансамбль МК [21, 22] и энтропическое моделирование [23, 24]. Эти методы требуют предварительной настройки набора параметров ("балансирующих факторов") [21], играющих ключевую роль в моделировании. Параметры первоначально не известны и обычно получаются при многократных предварительных МКвычислениях. Алгоритм Ванга-Ландау позволяет провести автоматическую настройку параметров энтропического моделирования [25]. Алгоритм энтропического моделирования использовали в соответствии с описанием в работе [26].

Поскольку проводимость ПАН во многом зависит от формы и длины полимерных цепей, составляющих структуру полимера, то с помощью квантово-химических расчетов были получены пространственные характеристики молекул и энергии Хартри—Фока, на основании которых можно судить о преимущественном образовании тех или иных структур с термодинамической точки зрения.

С использованием квантово-химического метода был проведен расчет димера, тримера и тетрамера молекулы ПАН. На рис. 1 (см. третью сторону обложки) приведен пример модели молекулы ПАН до момента ее циклизации. В результате расчета были определены длины связей и углы между связями в молекулах, а также их энергия. На основании проведенного анализа сделан вывод о возможности рассмотрения полимерной цепи ПАН как цепи с фиксированным валентным углом [27, 28]. Модель представляет собой неразветвленную цепь, состоящую из N + 1 мономеров, соединенных N сегментами. Все пары соседних сегментов образуют между собой фиксированный угол. В цепи разрешено свободное вращение вокруг любого сегмента.

Конформацию цепи изменяли поворотом части цепи, находящейся от случайно выбранного сегмента до ее конца, вокруг оси, проходящей через выбранный сегмент, на случайный угол, выбираемый равномерно от 0 до 2*π*. В результате таких преобразований все валентные углы оставались без изменения.

Конформации полимера сортировались по величине потенциальной энергии

$$U = \Sigma U_{tor} + \Sigma U_{ij}, \tag{1}$$

где ΣU_{tor} — суммарная энергия торсионного взаимодействия между всеми парами мономеров, расположенными через два мономера; ΣU_{ij} — суммарная энергия взаимодействия между всеми парами мономеров, расположенных через три и более мономеров.

Диапазон изменения величины U определялся в предварительном вычислительном эксперименте. Этот отрезок энергий $U_{\min} \le U \le U_{\max}$ разбивался на N_b "ящиков". В результате вычислительного эксперимента с использованием алгоритма Ванга—Ландау [25] определялась функция распределения по "ящикам" (Ω_i). По значениям этой функции были рассчитаны средние канонические значения внутренней энергии, теплоемкости, радиуса инерции и квадрата расстояния между концами цепи для различных длин полимера.

Эффективная вычислительная процедура метода МК для микроканонического ансамбля была предложена в работе [29]. Она состоит в разделении исходной макроскопической системы на две подсистемы: исходную, называемую далее системой, и подсистемы, состоящей из одного элемента, которую авторы назвали демоном (по аналогии с демоном Максвелла). Роль демона аналогична роли члена кинетической энергии в методе молекулярной динамики [30]. Обходя элементы системы и передавая энергию, он обеспечивает изменение конфигурации системы. Если энергии, запасенной в мантии демона, оказывается достаточно, он отдает энергию тому элементу системы, которому требуется энергия для осуществления изменения конфигурации. И наоборот, если для изменения конфигурации требуется уменьшить энергию системы, энергия передается частицей демону. Единственное ограничение состоит в том, что энергия демона должна быть положительной.

Общий алгоритм моделирования формирования полимерных органических пленок ПАН представляет следующий порядок действий:

1. Создание ансамбля частиц молекул акрилонитрила.

2. Распределение энергий молекул по энергетическим состояниям по алгоритму Ванга—Ландау.

3. Организация движения частиц по методу МК.

4. Проверка возможности образования связи по принципу необратимой агрегации.

5. Проверка возможных конформационных состояний по методу энтропического моделирования.

6. Оценка параметров системы макромолекул полимера.

7. Повторение шагов 2...6 до тех пор, пока параметры системы макромолекул на предыдущем и текущем шагах не станут отличаться на величину, меньшую заданной точности.

В среде программирования МАТLAB был реализован описанный выше алгоритм. Концентрация исходных частиц оставалась постоянной, такой же как в реальном эксперименте. Число мономеров составляло для всех опытов 30 000 частиц. Температура задавалась от 25 до 160 °C. Относительное отклонение гистограммы посещений различных энергетических состояний по методу Ванга—Ландау от равномерной не превышало 10 %. Всего проводилось шесть серий экспериментов, в которых число МК-шагов постепенно увеличивалось. В качестве основного параметра макромолекулы полимера использовался среднеквадратичный радиус инерции R_g^2 , рассчитываемый по формуле

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i (r_i - r_0)^2,$$
 (2)

где r_i — радиус-вектор *i*-й частицы; r_0 — радиусвектор центра масс макромолекулы; N — число звеньев в макромолекуле.

Компьютерный эксперимент показал, что плотность распределения макромолекул по числу мономерных звеньев в них имеет вид, близкий к нормальному во всем диапазоне температур. На рис. 2 (см. третью сторону обложки) показана плотность распределения при температурах 80, 130 и 160 °C. С увеличением температуры максимум плотности распределения смещается в сторону увеличения числа звеньев в макромолекуле. Однако при температурах 130...160 °C число молекул в олигомере стабилизируется.

Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры (рис. 3) показала, что повышение температуры приводит к резкому увеличению длины полимерных цепочек, но при температуре 160 °С рост прекращается и далее заметного роста не происходит. Причем характер роста полимерной цепи не изменяется в пределах рассматриваемого диапазона температур.

Таким образом, с помощью метода МК показано, что использование сушки образцов с нанесенным слоем пленкообразующего раствора на воздухе целесообразно при температуре не выше 160 °С.

Формирование полисопряженных структур в тонких слоях ПАН происходило под действием не-



Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры

когерентного ИК излучения: селективное воздействие излучения на колебательную энергию отдельных групп макромолекулы обусловливает особенности химических превращений ПАН по сравнению с термическим процессом.

ПАН с системой сопряженных двойных связей вдоль цепи характеризуются не только повышенной электрической проводимостью, но и высокой газочувствительностью.

Газочувствительный материал представляет собой пленку нанокомпозитного материала, для формирования которого использовали пленкообразующие растворы ПАН и Аg-содержащего ПАН. Растворителем обоих составляющих композиции (ПАН и AgNO₃) служил диметилформамид (ДМФА), который является растворителем, способным разрушить межмолекулярные связи в полимере. Приготовленный методом центрифугирования пленкообразующий раствор наносили на подложки из поликора, которые предварительно обезжиривали кипячением в изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем полученные образцы выдерживали в термошкафу при T = 160 °C в течение 30 мин.

Существует несколько способов нанесения пленкообразующего раствора на поверхность подложки: окунание, полив или центрифугирование. Для целей сенсорной электроники наиболее подходящим является метод центрифугирования, который и был использован для изготовления газочувствительного слоя состава ПАН/Аg. Метод центрифугирования пленкообразующих растворов при час-



Рис. 4. Схема технологического процесса получения газочувствительного материала на основе пленок ПАН и Ад-содержащего ПАН

тоте вращения подложки 3000...4000 с⁻¹ дает возможность формировать сравнительно однородную пленку толщиной 0,1...1 мкм при однократном нанесении.

Итак, газочувствительный материал состава ПАН и ПАН/Аg формировали методом некогерентного ИК излучения. Этот метод дает возможность получать пленки с развитой морфологией поверхности и обеспечивает равномерное распределение в них модифицирующих добавок. ИК отжиг проводили в два этапа при разных температурах: при более низкой температуре для предварительного структурирования ПАН образованием системы сопряженных —С=N— связей и отжиг при высокой температуре, во время которого интенсифицируется процесс образования как —С=N—, так и —C=C— связей с образованием полисопряженной цепи полимера [31].

ИК отжиг проводили в ИК камере лабораторной установки. Источником ИК излучения служили галогенные лампы КГ-220 мощностью 1000 Вт каждая, установленные по наружной поцилиндрического верхности кварцевого реактора, в который помещали образец в графитовой кассете. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность камеры выполнена ИЗ коррозионностойкой стали. Интенсивность ИК излучения контролировали по температуре нагрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель-алюмель, размещенной непосредственно под образцом. Точность регулировтемпературы составляла ΚИ 0,5 °C.

ИК отжиг образцов проводили при разной продолжительности и интенсивности ИК излучения на каждом этапе. Интенсивность излучения на первом этапе ИК отжига соответствовала температуре 150...300 °С в течение 2...60 мин, а интенсивность излучения на втором этапе ИК отжига — температуре 400...500 °С в течение 2...60 мин. Затем пленки остывали постепенно в течение часа.

На рис. 4 представлена поэтапная схема технологического процесса получения газочувствительного материала на основе пленок ПАН и Аg-содержащего ПАН с указанием технологических режимов и оборудования, использованного на каждом этапе, а также с выделением стадий формирования материала в процессе его получения.

По разработанной технологии получены образцы газочувствительного материала на основе ПАН и Ад-содержащего ПАН, характеристики которых приведены в таблице.

Как видно, измеренные при температуре 22 °C значения сопротивления полученных образцов пленок изменяются в пределах $10^4...10^9$ Ом.

Установлено, что полученные образцы пленок на основе ПАН и Ад-содержащего ПАН проявляют

Характеристики образцов пленок ПАН и Ад-содержащего ПАН, полученных в разных технологических режимах при $T_{\text{сушки}} = 160$ °C, $t_{\text{сушки}} = 30$ мин

№ 0бр-	ω (Ag),	Метод	<i>T</i> _{UI} ↓ °C	<i>t</i> _{ИК отжига1} ,	Т _{ИК отжига2} ,	<i>t</i> _{ИК отжига2} ,	ћ мкм	RОм	<i>S</i> , отн. ед.		
азца	масс. %	нанесения	чик отжигат,	МИН	°C	МИН	n, mxm	n, om	$c (Cl_2) =$ = 54 ppm	$c(NO_2) = = 69 \text{ ppm}$	
1	0	П	200	15	500	15	$0,46\pm0,05$	$1,2 \cdot 10^{9}$	0,29	0,53	
2	0	П	200	60	500	15	$0,50\pm0,04$	$1,9 \cdot 10^{8}$	0,53	0,68	
3	0	П	300	5	500	20	$0,41 \pm 0,04$	$5,8 \cdot 10^8$	0,55	0,71	
4	0	П	400	5	500	20	$0,36\pm0,03$	$1,4 \cdot 10^8$	0,47	0,78	
5	0	П	300	10	400	2	$0,79\pm0,07$	$3,3 \cdot 10^{9}$	0,46	0,44	
6	0	Ц	300	10	400	2	$0,56\pm0,05$	$3,42 \cdot 10^{8}$	0,51	0,38	
7	0,02	П	300	20	515	2	$0,47\pm0,04$	$2,45 \cdot 10^{4}$	0,01	0,09	
8	0,02	Ц	300	20	515	2	$0,32\pm0,03$	$1,12 \cdot 10^{5}$	0,63	0,40	
9	0,05	П	300	10	400	2	$0,\!65\pm0,\!06$	$2,6 \cdot 10^8$	0,58	0,21	
10	0,05	Ц	300	10	400	2	$0,21\pm0,02$	$1,99 \cdot 10^{7}$	0,68	0,32	
11	0,09	П	150	3	400	2	$0,58\pm0,05$	$3,6 \cdot 10^{7}$	0,30	0,08	
12	0,09	Ц	150	3	400	2	$0,\!41\pm0,\!04$	$4,1 \cdot 10^{8}$	0,64	0,12	
									<u> </u>	<u> </u>	
l ==				~			-				

Примечание. Метод нанесения пленкообразующего раствора на подложку: полива — П, центрифугирования — Ц; с — концентрация детектируемого газа.

селективность к газам-окислителям: демонстрируют хороший адсорбционный отклик на диоксид азота, хлор и слабую реакцию на сернистый газ и озон.

Заключение

Проведен расчет димера, тримера и тетрамера молекулы ПАН с использованием квантово-химического метода. На основании проведенного анализа сделан вывод о возможности рассмотрения полимерной цепи ПАН как цепи с фиксированным валентным углом.

Проведено моделирование образования молекул ПАН методами Ванга-Ландау и энтропического моделирования Монте-Карло на основе модели с фиксированным валентным углом. Компьютерный эксперимент показал, что плотность распределения макромолекул по числу мономерных звеньев в них имеет вид, близкий к нормальному во всем диапазоне температур. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры показала, что повышение температуры приводит к резкому увеличению длины полимерных цепочек, но при температуре 160 °С рост прекращается и далее заметного роста не происходит. Таким образом, с помощью метода МК показано, что оптимальным режимом сушки образцов является температура 160 °С, при которой наблюдается формирование полимерной цепи с максимальным числом звеньев мономера ПАН.

Разработана технология получения газочувствительного материала на основе ПАН и Аg-содержащего ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода MK.

Таким образом, в результате проведенного исследования выбран метод формирования полупроводникового материала на основе пленок ПАН и получены электропроводящие пленки ПАН и Адсодержащего ПАН методом пиролиза под действием некогерентного ИК излучения.

Список литературы

1. Аль-Хадрами И. С., Королев А. Н., Семенистая Т. В., Назарова Т. Н., Петров В. В. Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила // Изв. вузов. Электроника. 2008. № 1. С. 20-25.

2. Макеева Н. А., Пин Лу, Иванец В. А., Семенистая Т. В., Плуготаренко Н. К., Королев А. Н. Прогнозирование величины отклика на диоксид азота газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила с помощью методов теории самоорганизации // Изв. ЮФУ. Технические науки. 2011. Т. 117, № 4. С. 149—156.

3. Лу П., Ѓорбатенко Ю. А., Семенистая Т. В., Воробьев Е. В., Королев А. Н. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 9. С. 5–12.

4. Кожитов Л. В., Крапухин В. В., Карпачева Г. П., Козлов В. В. Структура и физико-химические свойства органического полупроводника на основе полиакрилонитрила и его композита с наночастицами меди // Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 7–10.

5. Waghuley S. A., Yenorkar S. M., Yawale S. S., Yawale S. P. Application of chemically synthesized conducting polymer-

polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor // Sensors and Actuators B. 2008. V. 128. P. 366-373.

6. **Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лунин А. Ф.** Органические полимерные полупроводники. М.: Химия. 1971. 224 с.

7. Макеева Н. А., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительных материалов на основе пленок металлсодержащего полиакрилонитрила // Неделя науки — 2010: Матер. научных работ. Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2010. С. 226—229.

8. Инокути Х., Акамату Х. Электропроводность органических полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 214 с.

9. Jing M., Wang C., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600 °C // Polymer Degradation and Stability. 2007. V. 92. P. 1737–1742.

10. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 616 с.

11. Козлов В. В., Кожитков Л. В., Крапухин В. В., Запороцкова И. В., Давлетова О. А., Муратов Д. Г. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение // Изв. высших учебных заведений. Матер. электронной техники. 2008. № 1. С. 59–65.

12. Chen I.-H., Wang Ch.-Ch., Chen Ch.-Y. Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning // Carbon. 2010. V. 48. P. 604–611.

13. Аль-Хадрами И. С., Королев А. Н., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Семенистая Т. В. Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила // Изв. высших учебных заведений. Матер. электронной техники. 2008. № 1. С. 14—17.

14. Земцов Л. М., Карпачева Г. П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // Высокомолекул. соед. 1994. Т. 36. № 6. С. 919—924.

15. Логинова Т. П., Бронштейн Л. М., Мирзоева Е. Ш., Езерницкая М. Г., Лошкин Б. В., Генин Я. В., Валецкий П. М. Исследование термических превращений металлокарбонильных полиакрилонитрилов методом ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции в больших углах // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. 3, № 1. С. 28–31.

16. Логинова Т. П., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Езерницкая М. Г., Лошкин Б. В., Лепендина О. Л., Бахмутов В. И., Виноградова С. В. Комплексообразование поли-

акрилонитрила с гексакарбонилом вольфрама // Металлоорганическая химия. 1990. Т. 3, № 1. С. 160—165.

17. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines // J. Chem. Phys. 1953. N 21. P. 1087–1092.

18. **Binder K.** Monte Carlo methods in statistical physics. Berlin: Springer – Verlag, 1979.

19. **Lba Y.** Extended ensemble Monte Carlo // Int. J. Mod. Phys. C. 2001. V. 12. P. 623–656.

20. **Mitsutake A., Sugita Y., Okamoto Y.** Generalizedensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers // Biopolymers. 2001. N 60. P. 96–123.

21. Lyubartsev A. P., Martsinovskii A. A., Shevkunov S. V., Vorontsov-Velyaminov P. N. New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles // J. Chem. Phys. 1992. N 96. P. 1776–1783.

22. Marinari E., Parisi G. Simulated tempering: A new Monte Carlo scheme // Europhys. Lett. 1992. N 19. P. 451–458.

23. Berg B. A., Neuhaus T. Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions // Phys. Rev. Lett. 1992. N 68. P. 9–12.

24. Lee J. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling // Phys. Rev. Lett. 1993. N 71. P. 211–214.

25. **Wang F., Landau D. P.** Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states // Phys. Rev. Lett. 2001. N 86. P. 2050–2053.

26. Иванов В. А., Рабинович А. Л., Хохлов А. Р. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 696 с.

27. Jorgensen W. L., Madura J. D., Swenson C. J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. 1984. N 106. P. 6638–6646.

28. **Мартемьянова Ю. А., Стукан М. Р., Иванов В. А.** Изучение конформаций одиночной жесткоцепной макромолекулы методом компьютерного моделирования // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2005. Т. 3. С. 58—60.

29. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. М.: Мир, 1990. Т. 2.

30. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.

31. Jing M., Wang C., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C // Polymer Degradation and Stability. 2007. V. 92. P. 1737–1742.



УДК 544.032.65 + 536.421.1

А. А. Антипов, инженер,

С. М. Аракелян, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., С. В. Кутровская, канд. физ.-мат. наук,

ст. преподаватель,

А. О. Кучерик, канд. физ.-мат. наук, доц., Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, e-mail: arak@vlsu.ru, kucherik@vlsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОКОНТАКТОВ КЛАСТЕРНОГО ТИПА

Поступила в редакцию 10.12.2012

Исследовано электрическое сопротивление металлических микроконтактов кластерного типа, полученных на твердой диэлектрической подложке с использованием метода лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидных систем. Показано, что сопротивление такого микроконтакта существенно зависит от его морфологических характеристик/фрактальной размерности, которые определяются особенностями лазерного эксперимента.

Ключевые слова: размерный эффект, металлические наночастицы, фрактальная размерность, проводимость микроконтакта

Введение

При рассмотрении физических процессов в кластерных наноструктурированных материалах необходимо говорить об эффектах, которые отличают их от исходных массивных образцов (ср. с работой [1]). Во-первых, это квантоворазмерные эффекты для объектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де-Бройля, что проявляется для наноструктур размером менее 10 HM (число атомов <10³) с высокой поверхностной плотностью массивов наночастиц (не менее 10^{11} см⁻²). Во-вторых, это поверхностные эффекты, приводящие к новым электронным и фононным состояниям вследствие сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям. Сюда следует отнести и дефекты поверхности, увеличение концентрации которых связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля на границах этих дефектов. В-третьих, это эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства наноматериалов и их уникальные свойства.

Рассматриваемые в данной работе поверхностные неоднородные наноструктуры фрактального/кластерного типа можно считать квантовым объектом, когда длина волны де-Бройля входящих в него частиц/атомов $\lambda_{\rm д \bar{b}} = h(mkT)^{-1/2}$ становится сравнимой с его размером г (аналогично размеру зерен в композитах). Отсюда можно оценить верхнюю границу температуры *T*, когда квантовые эффекты действительно необходимо учитывать [2]:

$$T \le \frac{h^2}{mkr^2},\tag{1}$$

где *m* — масса частицы/атома; *r* — ее размер; *k* — постоянная Больцмана; *h* — постоянная Планка.

Оценка (1) для атомов требует низких температур (вблизи абсолютного нуля). Однако в случае электронной проводимости ключевой вопрос в оценке (1): что является эффективной массой *m* электрона в данной наноструктурированной среде.

При формировании фрактальных кластерных структур на подложке, когда между ними имеются "пустоты", речь фактически идет об устойчивом массиве квантовых точек на подложке с характерными размерами около 50 нм. Поэтому транспортные/электропроводящие свойства могут демонстрировать квантовые эффекты (характерные для систем с пониженной размерностью), в том числе связанные с параметрами возникающих квантовых ям и барьеров, эффектами сверхрешеток, резонансного туннелирования и др. [3]. При этом необходимо учитывать не только направления вдоль поверхности (латеральные), но и перпендикулярно к ней (вертикальные — в зависимости от высоты кластера). Интересный эффект в такой системе, по сути представляющей собой конденсатор емкости *С* (туннельный переход между двумя металлическими контактами), — возможная "кулоновская блокада" при прохождении/туннелировании одноименно заряженных частиц через границу барьера/потенциальной ямы, т. е. отсутствие тока в данной структуре при приложении внешнего напряжения вследствие кулоновского отталкивания этих частиц [3, 4]. Это дает возможность управления электропроводностью в такой системе.

Оценка минимального требуемого значения энергии (при одноэлектронном туннелировании для преодоления кулоновского барьера) определяется соотношением $\Delta E_{\rm K} = hG/C$ (где G — проводимость туннельного перехода, $G = 2q^2/h$; обратная величина 1/G — квантовое сопротивление). Отсюда получается требование на значение разно-(управляющий потенциалов сти параметр) $U_{\text{K},6} = q/(2C)$, которую надо приложить к переходу [4, 5]. Соответственно, для емкости имеем оценку для проявления кулоновской блокады $C < q^2/2kT$. Последняя оценка приводит к значению для емкости электронов (при T = 300 K) $C < 10^{18}$ Ф.

Для реальных устройств с электронной проводимостью это труднореализуемое условие в одноэлектронном режиме (ввиду всегда существующих в системе паразитных емкостей, превышающих данное значение и шунтирующих эффект). Однако в модели малой проводящей частицы/наночастицы с $q \gg e$, отделенной туннельными переходами от контактов, достижение подобного режима, аналогичного одноэлектронному режиму, возможно [3].

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по формированию металлических микроконтактов с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из растворов [6]. Проведены исследования свойств проводимости сформированных контактов в зависимости от их морфологических свойств. Описание структуры контакта дается с позиции фрактальной геометрии. При этом выявленные закономерности носят общий характер и универсальны для твердотельных наноструктур из металлов и полупроводников.

Эксперимент

Для формирования микроконтактов использовали метод лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидных систем на твердую диэлектрическую подложку, который позволяет формировать протяженные массивы наночастиц кластерного типа с управляемой морфологией [6—8]. Характерные размеры осаждаемого массива наночастиц варьировались от 5 до 60 мкм в поперечном направлении и произвольной длины в продольном (от 5 мкм) с толщиной (высотой) осаждаемой структуры от 200 нм до 10 мкм (с шероховатостью, соответственно, — от 5 до 500 нм).

В серии экспериментов с металлами в коллоидном растворе присутствовали наночастицы никеля (Ni) со средними размерами 10, 25, 50, 100 нм (по одному размеру в каждом эксперименте). Выбор данного материала обусловлен тем, что, обладая свойствами металлов платиновой группы, в настоящее время его все более активно используют в устройствах наноэлектроники благодаря существенному изменению физических свойств при переходе в наноструктурированное состояние.

На рис. 1 (см. четвертую сторону обложки) представлено полученное с помощью атомно-силового микроскопа ACM-изображение осажденного протяженного массива наночастиц никеля из коллоидного раствора (на основе глицерина) на поверхность стеклянной/кварцевой подложки (с начальным размером частиц в коллоиде — 100 нм). Осаждение осуществлялось с использованием лазерного комплекса на основе иттербиевого волоконного лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) с длительностью импульсов 100 нс, частотой следования импульсов 20 кГц, и средней мощностью 2,5 Вт; диаметр лазерного пучка — 40 мкм.

Коллоидный раствор наночастиц наносился на поверхность стеклянной подложки тонким слоем толщиной до 1 мм. Формирование массива наночастиц на поверхности подложки (зернистая его структура — область осаждения — осуществлялось сканированием лазерного пучка дважды вдоль одного и того же направления) со скоростью 0,6 мм/с. Сформированный массив наночастиц имел протяженность 100 мкм, средний поперечный размер 40 мкм, среднюю высоту 1,8 мкм и шероховатость — 27 нм. С уменьшением размеров наночастиц изменялись средняя высота осажденного массива наночастиц до 200 нм и шероховатость — до 5 нм (для наночастиц с начальными размерами 10 нм в коллоиде). Для осаждения частиц с меньшими размерами уменьшали среднюю мощность лазерного излучения, в этом случае дополнительным управляющим фактором становится концентрация раствора. Как видно из рис. 2 (см. четвертую сторону обложки), при увеличении концентрации формируются кластеры типа "цветная капуста", типичные для процесса осаждения кристаллического никеля. Такой способ управления осаждением представляется перспективным для развития в дальнейшем новых способов формирования микроконтактов с изменяемыми электрофизическими свойствами.

Фрактальная модель и обсуждение

Полное электрическое сопротивление R образовавшегося в неоднородной структуре микроконтакта (для электропроводности по его продольной длине, вдоль которой прикладывается поле с напряженностью E) может быть рассчитано для случая, когда характерная длина резисторного участка определяется длиной свободного пробега электрона, согласно соотношению [5, 7]:

$$R = \frac{16\rho^{\infty}\lambda^{\infty}}{\pi d^2} \left(1 + \frac{L}{d} + \frac{d}{\lambda^{\infty}}\right),\tag{2}$$

где d — диаметр контакта; λ^{∞} — длина свободного пробега электронов в массивном материале; ρ — удельное электрическое сопротивление контактирующих частиц материала; L — длина микроконтакта.

Получаемые в нашем эксперименте наноструктуры находятся на границе применимости соотношения (2), поскольку микроконтакт состоит из наночастиц с диаметрами, приближающимися к длине свободного пробега электрона в материале (~10...100 нм), т. е. считаем, что внутри каждой наночастицы электрон может двигаться без столкновений [9]. При этом ток в данной системе соприкасающихся наночастиц будет протекать только через поверхности соприкосновения — площадки с площадью, стремящейся к нулю.

Таким образом, речь идет об образовании множества продольных каналов для протекания тока, что существенно затрудняет поперечное распространение тока (нет целостного/однородного поперечного сечения для участка цепи проводника). В этом случае для оценки полного электросопротивления микроконтакта необходимо модифицировать интегральное выражение закона Ома для участка цепи, из которого выведена и форма (2).

Расчет электрического сопротивления для неоднородного по поперечному сечению участка цепи определяется интегральным соотношением

$$R = \int_{1}^{2} \rho \frac{dl}{S},$$
 (3)

где ρ — удельное электрическое сопротивление материала; *S* — площадь поперечного сечения, пределы интегрирования определяют выбранную длину проводника *l* (она может быть сравнимой с длиной свободного пробега электрона, что определяется характерными размерами кластера/наночастиц).

Для проводящего слоя, подобного представленному на рис. 2, использование соотношения (3) не вполне корректно, поскольку наблюдаемый рельеф возникающей зернистой структуры не является всюду дифференцируемой функцией и при получаемых характерных размерах протяженных массивов наночастиц размерные эффекты начинают оказывать существенное влияние на проводимость материала.

Для более точного расчета сопротивления в данном случае требуется перейти от интеграла (3) к сумме

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \rho \frac{l_i}{S_i},$$
 (4)

где l_i — длина и S_i — площадь поперечного сечения *i*-го зерна.

Очевидно, что общая длина проводящего участка будет зависеть от точности проводимых измерений (числа точек в измеряемой области). Поэтому вместо суммирования по элементам участка цепи можно оценить общую длину характерного продольного профиля осажденного слоя, вдоль которого распространяется ток, используя методы фрактальной геометрии:

$$L = l_n \left(\frac{L_0}{l_n}\right)^D,\tag{5}$$

где L_0 — длина наблюдаемой кривой по прямой от начальной до конечной точки контактов на проводящей поверхности; l_n — длина множества покрытия (расстояние между соседними измерениями); D — фрактальная размерность наблюдаемого осредненного рельефа вдоль продольного направления, рассчитанная по методу, предложенному нами в работе [10].

Использование атомно-силового микроскопа (ACM) позволяет провести достаточно точные измерения данных параметров; расстояние между точками будем определять как l_n , общая длина измеряемой области — L_0 .

Аналогичным образом учитывается изменение площади поперечного сечения покрытия:

$$S = S_n \left(\frac{S_0}{S_n}\right)^{2-D_1},\tag{6}$$

где S_n — площадь минимального элемента покрытия; S_0 — площадь эллипса, в который вписан усредненный рельеф поперечного среза; D_1 — фрактальная размерность границы поперечного среза проводящего участка на поверхности подложки.

С учетом соотношений (3)—(6) можно перейти к модифицированному соотношению для расчета электрического сопротивления участка цепи с фрактальным рельефом:

$$R = \rho \frac{l_n \left(\frac{L_0}{l_n}\right)^D}{S_n \left(\frac{S_0}{S_n}\right)^{2-D_1}}.$$
(7)

Таким образом, при измерении электрического сопротивления в наноструктурах необходимо учитывать изменение значения сопротивления в зависимости от морфологии полученного в процессе лазерного осаждения поверхностного нанослоя.

Внесенные поправки — соотношение (7) — будут существенными в том случае, когда в системе реализуются микроконтакты, и значение шероховатости поверхности осажденного слоя начинает оказывать существенное влияние на сопротивление участка материала в целом. Изменение значений фрактальных размерностей, являющихся управляемыми параметрами задачи, в общем случае должно приводить и к изменению электрического сопротивления. Необходимо отметить, что точность определения фрактальной размерности будет существенно влиять на рассчитываемое по формуле (7) значение сопротивления. Для повышения точности расчета величин *D* и *D*₁ измерения на атомно-силовом микроскопе проводили с разрешением 1000 измеряемых точек на 100 мкм, что позволило определять значение фрактальных размерностей с точностью до второго знака после запятой.

Использование соотношения (7) с рассчитанными по данным эксперимента значениями фрактальных размерностей D = 1,11 и $D_1 = 1,29$ дает значение сопротивления заданного участка 16,03 Ом для исследуемых кластерных структур атомарного Ni.

Измеренное в эксперименте значение электрического сопротивления того же участка с использованием измерителя сопротивления RMS-EL-Z дает значение $15,37 \pm 0,61$ Ом. Точность данного измерения сопротивления определяется усреднением по близким (случайным — при многократных измерениях) точкам контакта датчика/иглы измерителя сопротивления и исследуемой поверхности (при фиксированном — в среднем — расстоянии между измеряемыми точками участка цепи). Кроме того, происходит дополнительное усреднение в локализованной точке по поперечному сечению конца измерительной иглы измерителя сопротивления. Оба эти фактора определяют фактическую точность измерения.

При сохранении тех же макроразмеров наноструктуры Ni, но с увеличением шероховатости поверхности за счет движения лазерного пучка с большей скоростью, удалось добиться получения структуры с D = 1,21 и $D_1 = 1,24$, значение сопротивления в соответствии с соотношением (7) увеличивается и составляет 23,61 Ом.

В этом случае при прямом измерении значение сопротивления получается $R = 24,79 \pm 0,81$ Ом.

Таким образом, при значительном повышении шероховатости поверхности, когда фрактальные размерности наноструктур могут стремиться к 2, будет наблюдаться существенное увеличение сопротивления. Это препятствует формированию однородных каналов электрического тока внутри материала.

Отличие в значениях сопротивления, рассчитанных в соответствии с соотношением (7), и непосредственно измеренных определяется (кроме влияния аппаратной функции измерителя и качеством электроконтакта) как выбранной процедурой усреднения профиля осажденного слоя, так и влиянием размера наночастиц (см. рис. 3 на четвертой стороне обложки). Кроме того, физическая причина таких различий может быть связана с проявлением эффекта квантования кондактанса.

Следовательно, используя предлагаемый лазерный метод получения наноструктур, можно ожидать, что при формировании на поверхности диэлектрической подложки отдельных металлических кластеров будет происходить существенное падение значения сопротивления. Действительно, хотя в структуре осажденного слоя будут присутствовать лакуны, но вследствие близкого расположения/перекрывания элементов кластера друг к другу возможно эффективное прохождение тока по данной структуре.

Существенное изменение сопротивления вызвано влиянием морфологии осажденного слоя аномально низкое значение коэффициента диффузии в образцах с фрактальными кластерными наноструктурами, который напрямую определяет подвижность зарядов, т. е. проводимость нанослоя (см. соотношение (12)). Этот эффект действительно зарегистрирован и обсуждается в нашей работе [10].

Во-вторых, сама морфология наноструктуры способствует реализации контактов между кластерными структурами на поверхности твердой подложки (аналог туннельных переходов для одиночных электронов), в данном случае — в виде параллельной последовательности множества переходов, для которой паразитная емкость системы уже не шунтирует емкость этих переходов (ср. с [3]). Однако этот вопрос требует более детального исследования.

К сожалению, прямая регистрация вольт-амперной характеристики подобных структур, которая могла прояснить данный вопрос, не представлялась возможной вследствие происходящего пробоя проводящего поверхностного нанослоя при значениях тока выше нескольких наноампер (это было реализовано с помощью упоминавшегося выше, используемого измерителя электрического сопротивления).

Полученная тенденция к уменьшению сопротивления в подобных кластерных наноструктурах делает перспективным получение проводящих контактов со свойствами, близкими к сверхпроводникам при комнатной температуре. Поэтому в зависимости от типа границ (разные их модификации могут существовать одновременно для данной неоднородной структуры, см. рис. 2, 3 на четвертой стороне обложки) и их размеров кинетические параметры возникающих структур могут сильно изменяться. Выше это уже и было показано для металлических наноструктур Ni.

Здесь необходимо также учитывать оболочечные модели кластерных структур с соответствующими магическими числами, которые определяют пространственные группы симметрии для кластеров и могут приводить к возникновению корреляций между нанокластерами (их спариванию), а в результате — к высокотемпературным (вплоть до комнатных температур) эффектам сверхпроводимости [3]. Особенно сильно этот эффект должен проявляться при нанесении кластеров на твердую поверхность (тонкие пленки с разрывами и перекрытиями) в условиях их туннельной связи (аналог джозефсоновских переходов).

Очевидно, что размер частиц, используемых для формирования микроконтакта, будет существенно изменять значение электрического сопротивления. Такую зависимость можно выявить, изготавливая и осаждая коллоидные системы из наночастиц различного размера. Однако однозначное сравнение результатов затруднительно, так как с уменьшением размеров наночастиц уменьшается и шероховатость контакта, а также сама фрактальная размерность. Тем не менее можно определить общую закономерность. Результаты наших измерений представлены на рис. 3 (см. четвертую сторону обложки).

Как видно из данной зависимости, управлять электрическим сопротивлением осажденного нанослоя можно, используя не только непосредственное изменение шероховатости поверхности, за счет условий лазерного эксперимента, но и размера осаждаемых на подложку наночастиц. Важно, что с уменьшением размера наночастиц значения сопротивления, полученные с помощью соотношения (7), приближаются к непосредственно измеряемым значениям.

Этот факт, связанный с лучшей применимостью фрактальных подходов к наноструктурам с малыми размерами наночастиц, требует введения дополнительного корректирующего члена в выражение (7). Процедуру можно выполнить феноменологически, основываясь на требовании совпадения экспериментальных значений с вычисленными с помощью соответствующего подгоночного параметра.

В заключение отметим, что в любом случае расчетные значения R будут чувствительны к точности собственно полученных значений фрактальных параметров — D и D_1 . Эта точность сама зависит от выбранной процедуры оценки этих параметров (ср. [10]). В данном случае достаточен был расчет значений D и D_1 до второго знака после запятой (дальнейшее уменьшение шага расчета существенно не меняло степени совпадения на рис. 3 значений R — рассчитанных и измеренных).

Заключение

В данной работе представлены исследования свойств электропроводности металлических микроконтактов, нанесенных методом лазерного осаждения наночастиц из коллоидных растворов на поверхность стеклянной подложки. Предложен способ определения/расчета сопротивления микроконтакта на основе подходов фрактальной геометрии. Показано, что предлагаемый подход позволяет направленным образом изменять свойства электропроводности в зависимости от управляемой лазерным излучением морфологии осажденного слоя. При этом необходимо учитывать диаметр осаждаемых на подложку наночастиц, площадь контактных поверхностей и других факторов. Влияние этих факторов носит общий характер и универсально для рассматриваемых металлических и полупроводниковых наноструктурированных материалов. Дальнейшие исследования представляют особый интерес в связи с вопросами проявления в таких структурах макроскопических квантовых эффектов электропроводности при комнатных температурах.

Работа выполнена при поддержке контракта № 2.3313.2011 ФЦП "Развитие научного потенциала высшей школы" и контракта № 14.518.11.7030 ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007—2013 годы".

Список литературы

1. **Уваров Н. Ф.** Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 258 с.

2. Likharev K. K., Claeson T. Single electronics // Sci. Am. 1992. No 6. P. 80–85.

3. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. М.: Логос, 2006. 496 с.

4. Воронов В. К., Подоплелов А. В., Садгеев Р. З. Физические основы нанотехнологий. М.: Либроком, 2011. 432 с.

5. **Караев А. К.** Электрическое сопротивление микроконтактов толстопленочных резисторов в режиме перехода от теплового к баллистическому движению электронов в контактной зоне // Приборостроение и радиоэлектроника. 2006. № 4. С. 62—63.

6. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Способ лазерного осаждения наночастиц из растворов: патент РФ 2433948, приоритет от 28.07.2010.

7. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Осаждение металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 200—205.

8. Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В. и др. Формирование протяженных массивов наноструктур при осаждении металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением // Нано- и микросистемая техника. 2011. № 3. С. 4—8.

9. Глазман Л. И., Лесовик Г. Б., Хмельницкий Д. Е. и др. Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 218—220.

10. Аракелян С. М., Быков В. А., Кутровская С. В. и др. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 8–13.

УДК 537.2.228:537.22

E. B. Рожков¹, ст. науч. сотр., e-mail: rozhkov@math.rsu.ru,

В. А. Акопьян¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: akop@math.rsu.ru,

И. А. Паринов¹, д-р техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: ppr@math.rsu.ru,

Ю. Н. Захаров², канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., рук. лаб., e-mail: delta46@mail.ru,

А. А. Панич³, канд. техн. наук, директор, e-mail: rctt@rctt.ru,

А. И. Сокало³, канд. техн. наук, гл. специалист,

С. Н. Шевцов⁴, д-р техн. наук, проф., зав. лаб., e-mail: aeroengdstu@list.ru

¹ НИИ механики и прикладной математики им. И. И. Воровича ЮФУ

² НИИФ ЮФУ

³ НКТБ "Пьезоприбор" ЮФУ

⁴ ЮНЦ РАН

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОГЕНЕРАТОРОВ И ПЬЕЗОАКТУАТОРОВ

Поступила в редакцию 18.12.2012

Представлено описание конструкции оригинального универсального информационно-измерительного комплекса для натурного моделирования характеристик пьезогенераторов (ПЭГ) и пьезоактуаторов (ПЭА). Также описана методика измерения и расчета их выходных параметров. Приведены результаты исследований характеристик многослойного ПЭА кантилеверного типа для активного гашения вибраций интеллектуальной лопасти вертолета и ПЭГ средней мощности, предназначенного для преобразования механической энергии в электрическую и накопления последней.

Ключевые слова: информационно-измерительный комплекс, выходные характеристики, пьезогенераторы, пьезоактуаторы, многослойный пьезопреобразователь, кантилевер, активное гашение вибраций

Введение

Современная малогабаритная бытовая техника, телефоны сотовой связи, беспроводные сенсорные системы для наблюдения и диагностики технического состояния различных объектов и т. п. потребляют весьма незначительную энергию. Для питания устройств такого рода широко применяются автономные источники электрической энергии, которые в ряде случаев могут быть заменены пьезоэлектрическими преобразователями энергии действующих на них механических колебаний. Кроме того, пьезоэлектрические генераторы (ПЭГ) могут быть использованы как источники питания в модулях распределенных систем сбора и предварительной обработки информации о текущем состоянии локальных динамических объектов, которые заимствуют даровую механическую энергию колебаний высотных сооружений, мачт сотовой и ретрансляционной связи, мостовых конструкций.

Наиболее известны пьезоэлектрические преобразователи энергии двух конфигураций: осевого и кантилеверного типа. Они используются как для создания пьезогенераторов электрической энергии, входящих в состав автономных источников питания, так и для высокоточных линейных двигателей или пьезоэлектрических актуаторов (ПЭА). Пьезоэлектрические преобразователи кантилеверного типа различаются как числом биморфных пьезоэлементов (ПЭ), так и их размещением на подложке (например, на стальной пластине), а также наличием в их схеме присоединенной массы.

Основными требованиями к конструкции преобразователей механической энергии в электрическую (пьезогенераторов) являются энергоэффективность, большая выходная мощность и малое выходное сопротивление, простота конструкции всего канала преобразования механической энергии в электрическую, а также технологичность изготовления. В свою очередь, преобразователи электрической энергии в механическую (пьезоактуаторы) должны обеспечивать требуемые рабочие и блокирующие усилия, рабочий ход, быстродействие, малость электрических и механических потерь, приводящих к разогреву и, вследствие этого, к деградации или полной потере свойств пьезоэлектрического материала.

Конструкции пьезопреобразователей обоих типов должны обладать высокой усталостной прочностью и долговечностью (не менее 200 млн циклов), сохранять работоспособность в эксплуатационном диапазоне вибраций, температур и влажности, иметь минимальную массу, удобство интеграции в конструкцию управляемого объекта.

Среди различных проблем, возникающих при создании ПЭГ и ПЭА различных типов, а также пьезонакопителей электрической энергии (применяемых, например, в устройствах, использующих механические колебания в дорожном покрытии при движении авто- и (или) железнодорожного транспорта), можно выделить наиболее существенные, к которым относятся:

- выбор энергоэффективных составов пьезокерамических материалов (ПКМ);
- разработка конструкций преобразователей энергии (механической в электрическую и обратно) и электрических схем накопления электрической энергии с минимальной утечкой заряда;
- поиск геометрических конфигураций и технологий сборки чувствительных элементов ПЭГ и ПЭА, обеспечивающих их максимальную эффективность.

Подходы, используемые при решении данных проблем, существенно различаются в зависимости от области применения и конкретного назначения.

Результаты исследований, посвященных решению некоторых из этих проблем, достаточно полно представлены в публикациях [1—4]. Анализ различных методов оптимизации выходных характеристик ПЭГ различных типов был приведен также в работах авторов [6, 7].

При разработке реальных схем и конструкций ПЭГ и ПЭА теоретический анализ их характеристик на основе аналитических и конечно-элементных решений должен обязательно завершаться натурным моделированием на экспериментальных образцах. В известных работах по этой проблематике, как правило, недостаточное внимание уделялось описанию конструкций измерительных установок и методик эксперимента. В силу этого часто трудно оценить степень достоверности приводимых результатов исследований характеристик ПЭГ и ПЭА.

Широкое разнообразие областей применения ПЭГ и ПЭА приводит к их существенным различиям по габаритным размерам и конструктивному исполнению, что обусловливает соответствующее исполнение механических и электрических нагружающих устройств информационно-измерительного комплекса. Поэтому эти блоки комплекса выполняются для каждого вида ПЭГ и ПЭА индивидуально. Измерительный блок комплекса может быть общим для разных типов ПЭГ и ПЭА. В данной работе приводится описание информационноизмерительного комплекса для исследования электрических и механических характеристик ПЭГ и ПЭА различных конфигураций, в том числе кантилеверного типа с многослойным пьезопреобразователем оригинальной конструкции и с поляризацией его биморфных пьезоэлементов вдоль длины кантилеверной пластины. Общий вид одного из исследованных типов преобразователей представлен на рис. 1.

Многослойный пьезоэлектрический генератор (МПЭГ) представляет собой многослойный пьезоэлектрический биморфный преобразователь с направлением вектора поляризации Р вдоль основания — подложки, выполненной из текстолита размером $80 \times 25 \times 0,8$ мм. Геометрические размеры исследуемого объекта приведены на рис. 1. Пьезоэлементы (ПЭ) собирались из набора одинаковых пьезопластин, поляризованных по толщине и склеенных между собой. Набор ПЭ состоит из трех элементов, уменьшающихся по толщине к краю подложки. У заделки толщина ПЭ равна 1 мм, в центре — 0,5 мм, а у свободного конца подложки — 0,3 мм. Общая толщина МПЭГ (вместе с подложкой) у заделки равна 3,2 мм, в центре — 2,2 мм, а у свободного конца подложки — 1,7 мм. Соответст-



Рис. 1. Общий вид экспериментального образца пьезоэлектрического преобразователя кантилеверного типа с многослойными пьезоэлементами и схема его установки в кронштейне — держателе нагружающего блока комплекса:



Π \ni : 25 × 12 × 1,0 вующие размеры MM, $25 \times 12 \times 0.5$ MM, $25 \times 12 \times 0.3$ MM, $d_{33} = 760 \text{ mK/m}$. Все верхние пластины, так же как и нижние, электрически соединены между собой. Верхние и нижние пластины соединялись между собой в биморф; при этом плюс нижних пластин соединялся с минусом верхних пластин и образовывал средний вывод биморфа. Электрическая емкость верхних и нижних пластин одинакова и равна 45 000 пФ. Снятие электрического сигнала с ПЭ проводилось сбоку, как показано на рис. 1. Данный объект может работать преобразователем энергии в качестве как ПЭГ, так и ПЭА.

Цель статьи состоит в описании разработанных авторами оригинальной конструкции универсального информационно-измерительного комплекса (УИИК) и типовой методики определения выходных характеристик ПЭГ и ПЭА кантилеверного типа. В качестве примера приведены результаты измерений и анализ характеристик соответствующего МПЭГ, работающего в режимах ПЭГ и ПЭА.

Конструкция, структурная и электрическая схемы УИИК

Комплекс состоит из жесткого основания; кронштейна-держателя образца, в котором устанавливается экспериментальный образец (например, ПЭГ); блока нагружения, состоящего из механических или электрических возбудителей колебаний; оптического датчика измерения механических перемещений; тензометрического динамометра и акселерометра. Кроме того, испытательный комплекс включает в себя измерительный модуль, состоящий из аналого-цифрового преобразователя (АЦП/ЦАП) и персонального компьютера (ПК). Общий вид универсального испытательного комплекса приведен на рис. 2.

Устройство позволяет после несложных преобразований структурной схемы проводить исследование характеристик пьезопреобразователей кантилеверного типа как в режиме пьезогенератора, так и в режиме пьезоактуатора. Структурная схема УИИК для исследования характеристик ПЭГ приведена на рис. 3.

Комплекс для исследования пьезопреобразователя в режиме ПЭГ состоит из блока нагружения, в котором устанавливается исследуемый обра-

зец электромагнитного возбудителя механических колебаний 2; оптического датчика механических перемещений 4; кронштейна-держателя образца 12 и жесткого основания 13. Кроме того, комплекс включает в себя блок накопителя энергии и измерительную часть. Последняя состоит из аналогоцифрового преобразователя 5 и персонального



Рис. 2. Общий вид УИИК:

1 — исследуемый объект — кантилевер; 2 — электромагнитный возбудитель колебаний; 3 — стабилизированный источник постоянного тока; 4 — оптический измеритель линейного перемещения РФ-603; 5 — АЦП/ЦАП Е14-440; 6 — ПК; 7 — усилитель мощности; 8 — генератор возбуждения; 9 — монитор; 10 — согласующее устройство оптического датчика; 11 — коммутатор электрического напряжения; 12 — кронштейн-держатель





компьютера 6. В кронштейне-держателе 12 блока нагружения устанавливается исследуемая модель пьезогенератора, представленная на рис. 1. Согласующее устройство СУ-09 (не показано на рис. 3) используется для питания датчиков и первичной обработки электрических сигналов, их масштабирования и согласования по электрическим сопротивлениям.

Блок пьезоэлектрического накопителя энергии, выполненный по стандартной мостовой схеме, состоит из выпрямительного диодного моста, накопительной емкости $C_{\rm H}$ и нагрузочного переменного сопротивления $R_{\rm H}$.

В большинстве случаев блок накопителя энергии позволяет без большой погрешности сравнивать результаты измерений параметров генератора. Для повышения КПД генератора используют различные схемы на основе индуктивного накопителя, DC-DC-конвертора аналого-цифрового типа и импульсного синхронного блока управления. Структурная схема такого накопителя приведена на рис. 4, у которого из-за разброса технических параметров элементов схемы появляется большая неопределенность в оценке электрических параметров самого пьезогенератора. Для повышения достоверности оценки параметров генератора в схеме УИИК использована специальная микросхема накопителя энергии LTC3588-1 фирмы Linear Technology, предназначенная для работы с мало-





Рис. 5. Схема подключения пьезогенератора к накопителю

мощными источниками, в том числе с пьезоэлектрическими преобразователями. В микросхеме LTC3588-1 интегрированы двухполупериодный выпрямитель с малыми потерями и высокоэффективный понижающий преобразователь. Микросхема выдает хорошо стабилизированное напряжение, которым можно запитать микроконтроллеры, датчики. Схема подключения ПЭГ к микросхеме приведена на рис. 5.

Часть структурной схемы УИИК для исследования характеристик преобразователя в режиме ПЭА, представленная на рис. 6, предназначена для определения значений поперечных смещений кантилевера. Прогиб (вертикальное смещение) измеряется оптическим датчиком РФ-603, а для регистрации используется АЦП фирмы L-Card и ПК.

Методика измерений смещений модели ПЭА заключается в следующем. Вначале на контакты биморфных пьезоэлементов пьезоактуатора подается постоянное напряжение и проводится измерение как напряжения, так и поперечного перемещения на конце его подложки, по значениям ко-



Рис. 6. Часть структурной схемы УИИК для исследования характеристик ПЭА в режиме пьезоактуатора:

1 — пьезоактуатор (изгибатель); 2 — электромагнитный возбудитель колебаний; 3 — источник питания постоянного тока; 4 — оптический датчик РФ-603; 5 — АЦП /ЦАП Е14-440; 6 — ПК; 11 — коммутатор электрического напряжения; 12 — кронштейн-держатель; 13 — жесткое основание; 14 — композитная пластина (подложка); 15 — присоединенная масса



Рис. 7. Электрическая схема коммутатора и ограничителя напряжения

торых строятся соответствующие графики зависимостей "напряжение — смещение".

Для того чтобы исключить деполяризацию ПЭ в случае подачи электрического напряжения с полярностью, противоположной вектору поляризации, его значение ограничивают одной третью поляризующего потенциала. При использовании одного источника напряжения для изменения направления его подачи на ПЭА применяют коммутатор напряжения *11*, а для ограничения электрического напряжения — диоды и резисторы. Электрическая схема коммутатора вместе с ограничителем напряжения приведена на рис. 7.

Принцип работы УИИК (см. рис. 3) в режиме измерения амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) колебательного процесса модели ПЭГ и регистрации его выходных характеристик заключается в следующем. На электромагнитный возбудитель вынужденных колебаний подается электрическое напряжение с генератора качающейся частоты (ГКЧ) со стабильной амплитудой и линейноизменяющейся частотой. ГКЧ реализован на основе АЦП/ЦАП Е14-440 с напряжением, формируемым штатным программным обеспечением. Переменное напряжение, полученное приемными датчиками, подается на АЦП модуля. Эти напряжения воспроизводятся на экране монитора в виде АЧХ образца.

Функциональные возможности комплекса

Комплекс позволяет проводить динамические испытания стержневых и пластинчатых образцов как при свободных, так и при вынужденных колебаниях с одновременной регистрацией и измерением параметров их спектров АЧХ, построением графиков форм различных мод изгибных колебаний в обеих плоскостях, а также с автоматическим определением коэффициента затухания свободных колебаний. Свободные колебания возбуждаются методом удара в различных точках стержня с помощью ударного молотка; вынужденные гармонические колебания — с помощью электромагнитного возбудителя, действующего в различных точках образца. Колебания регистрируются тремя оптическими датчиками: два датчика перемещения РФ-603 служат для бесконтактного измерения амплитуды вертикальных колебаний первой и второй моды, третий бесконтактный оптический датчик отражательного типа собственного изготовления ОИП-204 с повышенным диапазоном регистрируемых частот используется для измерения смещений на высших модах колебаний. Для измерения виброускорений в различных точках образца применяется вибродатчик ADXL-203.

Обработка сигналов проводится программно с использованием внешнего модуля АЦП/ЦАП Е14-440, персонального компьютера и штатного программного обеспечения (ПО). Для приема и обработки сигналов используется ПО "PowerGraph" и ПО фирмы L-Card. Наблюдение за формой возбуждающего сигнала и сигналов с датчиков осуществляется с помощью цифрового осциллографа. Точное измерение частоты сигнала выполняется частотомером ЧЗ-ЗЗ. Настройка и тарировка оптичедатчиков осуществляется с помощью ских измерительного микроскопа. Электрический сигнал для питания электромагнитного возбудителя колебаний усиливается с помощью усилителя мощности. Все параметры и результаты испытаний сохраняются в памяти ПК. УИИК обеспечивает следующие параметры возбуждаемых и регистрируемых колебаний в исследуемых ПЭГ кантилеверного типа:

- диапазон создаваемых поперечных смещений свободного конца подложки — до 5 мм;
- длина подложки ПЭГ от 20 до 250 мм;
- частота вынужденных колебаний от 10 до 1000 Гц;



Рис. 8. Характеристики испытанного пьезопреобразователя в режиме ПЭГ:

а — временные диаграммы смещения свободного конца кантилевера при частоте возбуждения 102,54 Гц (кривая *I*) и электрического напряжения, генерируемого ПЭГ при активной внешней нагрузке 1 МОм (кривая *2*); *б* — спектр возбуждающего сигнала изгиба свободного конца кантилевера при частоте возбуждения 102,54 Гц, соответствующей 1-й моде изгибных колебаний (кривая *I*), спектр выходного напряжения ПЭГ

- предел чувствительности оптического датчика перемещений — не менее 5 мкм;
- электрическое напряжение на входе электромагнитного возбудителя колебаний — от 0,1 до 10 В.

Краткие методики определения параметров пьезопреобразователей в режимах ПЭГ и ПЭА

Последовательность определения параметров ПЭГ заключалась в следующем. Вначале проводили регистрацию АЧХ пьезогенератора, затем на резонансной частоте исследовали зависимость выходного напряжения и мощности ПЭГ от активной нагрузки. Исследовалось также влияние присоединенной массы на выходное напряжение ПЭГ. В экспериментальном образце ПЭГ последовательно возбуждались поперечные изгибные колебания в диапазоне частот от 0 до 1500 Гц при неизменной амплитуде напряжения, подаваемого на электромагнитный возбудитель колебаний. В процессе сканирования по частоте возбуждаемых колебаний образца регистрировалась АЧХ выходного напряжения ПЭГ, снимаемая при сопротивлении электрической нагрузки $R_{\rm H}$, ступенчато изменяемом в диапазоне от 2,7 кОм до 1,0 МОм. Одновременно с этим регистрировались поперечные смещения свободного конца подложки.

Методика исследования преобразователей в режиме ПЭА заключалась в следующем. Вначале на контакты подавалось регулируемое постоянное напряжение и путем измерения поперечного перемещения на конце пластины ПЭА строились зависимости "управляющее напряжение — смещение".

Примеры использования УИИК при исследовании пьезоэлектрических преобразователей в режимах ПЭГ и ПЭА

В соответствии с описанной методикой были проведены измерения выходных характеристик многослойного ПЭГ кантилеверного типа, представленного на рис. 1. На рис. 8, *а* изображена форма колебаний свободного конца кантилевера (кривая *1*) и форма колебаний выходного напряжения (кривая *2*), полученные на частоте возбуждения 102,54 Гц при внешней активной нагрузке 1 МОм. При возбуждаемой амплитуде смещения 1 мм амплитуда выходного напряжения составляла 2,4 В.

Далее, из формы колебаний с помощью быстрого преобразования Фурье, выполняемого программой PowerGraph, был реконструирован спектр колебаний, приведенный на рис. 8, δ . Частота 1-й моды колебаний $F_{\rm pe3}$ составила 102,5 Гц, при которой амплитуда генерируемого электрического напряжения была максимальна.

Была построена зависимость выходного напряжения ПЭГ от сопротивления нагрузки (рис. 9, *a*). Оказалось, что выходное напряжение 2,4 В достигается при сопротивлении нагрузке 1 МОм.

Зависимость пиковой (амплитудного значения) *W* электрической мощности, генерируемой ПЭГ (рис. 9, δ), от сопротивления активной нагрузки строилась по значениям выходного напряжения *U* (рис. 9, *a*) и сопротивления нагрузки *R* путем вычисления по известной формуле $W = U^2/R$. Максимальное значение выходной мощности, генерируемой исследованным образцом ПЭГ, равное



Рис. 9. Зависимость амплитуды выходного переменного напряжения (*a*) и выходной электрической мощности ПЭГ (б) от активной нагрузки при амплитуде колебаний свободного конца подложки 1 мм на частоте 102,54 Гц





 $0,5 \cdot 10^{-4}$ Вт, соответствовало сопротивлению на-грузки 10 кОм (рис. 9, δ).

Описываемый комплекс УИИК был также использован при исследовании характеристик ПЭА для модели пьезоэлектрического привода активной лопасти вертолета [9]. Для этого исследовали зависимость поперечных смещений свободного конца ПЭА от амплитуды управляющего электрического напряжения в целях получения наибольшего смещения при максимально допустимом (с точки зрения надежности работы ПЭА) электрическом напряжении. Зависимости, приведенные на рис. 10, позволили обоснованно выбрать важные конструктивные параметры проектируемого пьезоэлектрического привода.

Выводы

- При создании новых перспективных возобновляемых источников энергии, в том числе включающих пьезоэлектрические генераторы, а также при разработке систем силовых пьезоэлектрических приводов перед их разработчиками возникает проблема экспериментальной проверки достоверности результатов расчетов характеристик проектируемых устройств, для решения которой необходимо наличие специализированных стендов, позволяющих выполнить натурное физическое моделирование параметров создаваемых устройств в широком диапазоне эксплуатационных параметров. В работе представлены схемные решения информационно-измерительного комплекса, обеспечивающего за счет своей универсальности решение задач при изучении пьезоэлектрических генераторов электрической энергии и силовых актуаторов.
- Отработанные на широком круге пьезоэлектрических материалов и устройств методики испытаний подтвердили возможность выполнения анализа и расчета выходных характеристик ПЭГ и ПЭА с высокой производительностью и точностью при минимальных перенастройках УИИК, что обеспечивает автоматический расчет широкого спектра требуемых характеристик исследуемых устройств.

- Представленный комплекс был эффективно использован при исследовании и разработке малогабаритных силовых приводов на основе ПЭА, предназначенных для снижения уровней вибраций и шума в элементах авиационных конструкций [8, 9].
- Комплекс УИИК после небольшой модернизации может быть применен для других перспективных применений, в том числе для устройств активного демпфирования опасных колебаний (например, в мачтах сотовой и ретрансляционной связи), а также для ПЭГ преобразователей механических колебаний, возникающих в дорожном покрытии при движении авто- и железнодорожного транспорта [10].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № № 10-08-00093-а, 12-08-01137-а, 13-08-00337-а, 13-08-00754-а).

Список литературы

1. Anton S. R., Erturk A., Inman D. J. Strength analysis of piezoceramic materials for structural considerations in energy harvesting for UAVs // Proc. of SPIE. 2010. P. 7643.

2. Sodano H. A., Park G., Leo D. J., Inman D. J. Electric power harvesting using piezoelectric materials. URL: http://oxvgeneplus.be/fatihgozen/papers/ %5B27_literatuurstud ie %5D.pdf

3. Shu Y. C., Lien I. C., Wu W. J. An improved analysis of the SSHI interface in piezoelectric energy harvesting // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 2253–2264.

4. Erturk A., Inman D. J. Piezoelectric Energy Harvesting. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd. 2011. 412 p.

5. **Maucher C. K., Grohman B. A., Janker P.** et al. Actuator design for active trailing edge of a helicopter rotor blade. URL: www.piezo.dk/Files/Billeder/Pdf.

6. Акопьян В. А., Захаров Ю. Н., Паринов И. А. и др. Эффективность пьезоэлектрических генераторов кантилеверного типа. Теоретические оценки и экспериментальные результаты // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 3. С. 42—47.

7. Akopyan V. A., Zakharov Yu. N., Parinov I. A. et al. Theoretical and Experimental Investigations of Various Types Piezoelectric Generators. // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications / I. A. Parinov and Sh.-H. Chang (Eds.). Nova Science Publishers, 2013. NY, USA. P. 301–323.

8. Акопьян В. А., Панич А. А., Рожков Е. В. и др. Измерительно-информационный комплекс для моделирования и демпфирования колебаний летательных аппаратов // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 11. С. 7—13.

9. Шевцов С. Н., Флек М. Б., Акопьян В. А. и др. Технология активно-пассивного пьезоэлектрического демпфирования вибраций несущих авиационных конструкций // Наукоемкие технологии для инновационной индустрии южного макрорегиона: Сб. научн. ст. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011.

10. **Proc.** of DINCON'2008. URL: www.ppgel.net.br/ nepomuceno/references/refer.html.

CONTENTS

Keywords: nanoionics, computer modeling, intrinsic ion-transport properties of nanostructures, Maxwell's displacement current on potential barrier

memristors it is recommended to emphasize attention on the problems associated with metal-insulator phase branch modeling to be solved.

Keywords: volatile resistive random access memory (ReRAM), titanium subgroup, binary compounds, titanium dioxide, titanium nitride

Keywords: thin-film mickromodule, density of the packing

Keywords: X-ray diffraction analysis, solid solutions, oxygen-octahedral structures, reconstructive phase transitions

Keywords: porous poled ferroelectric ceramic, ZTS, anisotropy of piezoelectric coefficients, hydrostatic piezoelectric response, figure of merit

 sensors are O^- and O^{2-} . By doping the parent oxide ions, whose power is greater Lewis, growth of the concentrations of all forms of surface oxygen. However, in all cases, the main contribution to the gas-sensitive semiconductor materials makes their defect.

Keywords: gas sensor, chemisorbed oxygen, Lewis Center, intrinsic defects

Falchary M. M., Semenistaya T. V., Plugotarenko N. K., Lu P. Development of Technology of Fabrication of Gas Sensitive Material Based on PAN Using Quantum-Chemical Calculations and Method of Monte-Carlo... 34 The calculations of the dimer, trimer and tetramer molecules of polyacrylonitrile (PAN) with the use of quantum-chemical method are carried out. Modeling of formation of the PAN by methods of Wang—Landau and entropic modeling of Monte-Carlo on the basis of the model with fixed-valence angle is done. Technology of fabrication of gas sensitive material based on PAN and Ag-containing PAN is developed. Electrically conductive films of PAN and Ag-containing PAN are fabricated by method of pyrolysis under the influence of incoherent IR-radiation.

Keywords: functional conducting polyconjugated polymers, metal-polymer organic composites, semiconductors, gas-sensor materials, mathematical modeling, Monte-Carlo method, quantum-chemical calculations

Keywords: size effect, metal nanoparticles, the fractal dimension, microcontact conductivity

Keywords: informative measurement complex, output characteristics, piezoelectric generators, piezoelectric actuators, multilayer piezotransducer, cantilever, active damping of vibrations

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 Professor Petr P. Maltsev, Deputy of Editor-in-Chief Professor Victor V. Luchinin (Russia), Deputy Editor-in-Chief Professor Michael S. Shur (USA) ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(499) 269-5510.

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.

з сфере массовых коммуникации и охране культурного наслед Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 18.06.2013. Подписано в печать 23.07.2013. Формат 60×88 1/8. Заказ MC813.

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, № 8, 2013 -