# Nº 2(163) **◆** 2014

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖЛИСЦИПЛИНАРНЫЙ 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., д.т.н, проф.

## Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н, проф. Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

#### Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН (Япония) Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

#### Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Белоруссия) Андреев А., к.ф.-м.н., (Великобритания) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Антонов Б. И. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Волчихин В. И., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Мокров Е. А., д.т.н. Панич А. Е., д.т.н., проф. Панфилов Ю. В., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Пятышев Е. Н., к.ф.-м.н. Стриханов М. Н., д.ф.-м.н., проф. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция: Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учрелитель: Издательство "Новые технологии" СОЛЕРЖАНИЕ \_\_\_\_

## Излается с 1999 г.

## ОБШИЕ ВОПРОСЫ

Раткин Л. С. К юбилею национального исследовательского центра "Курчатовскийинститут": новые разработки в сфере нано- и микросистемной техники . . 3

## НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Баркалин В. В., Чашинский А. С. Адсорбция водорода углеродными нано-

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИ	С И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ	основы мнст
Кутвишкий В. А., Сорокин	О. В., Маслов Л. П., Тол	мачев В. А.,

Кутвицкий В. А., Сорокина О. В., Маслов Л. П., Толмачев В. А., Васильева М. А. Синтез гетероструктур на основе висмутсодержащих оксидных стекол и их использование в качестве сенсорных элементов для определения содержания сероводорода и водяных паров в воздушной среде . . . . 14 Абдуллаев Д. А., Зайцев А. А., Кельм Е. А. Селективное плазмохимическое 17 травление нитрида кремния относительно оксида кремния . . . Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В., Евлашин С. А. Исследование многофазных углеродных пленок автоэмиссионных катодов методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света 20

## МОЛЕПИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Афонин С. М. Решение волнового уравнения в задачах электромагнито- упругости для актюаторов нано- и микроперемещений
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ
<b>Драгунов В. П., Доржиев В. Ю.</b> Трехэлектродная двухконденсаторная МЭМС со встроенным зарядом
на основе массива силовых МЭМС-ключей
БИОЭЛЕКТРОНИКА
Игнатов И. И., Мосин О. В. Методы получения наночастиц коллоидного серебра.

## ПРИМЕНЕНИЕ НМСТ

Смирнов А. В., Гребенников А. И., Грибов А. Н., Симаков В. В., Синев И. В., Кисин В. В. Отклик газочувствительной микросистемы на запах перегретой 53

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (http://microsystems.ru; 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", 2014

# Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE

## NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – EDITOR IN CHIEF Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) – DEPUTY OF EDITOR IN CHIEF

#### **Editorial council:**

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:** Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov Vi. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Mokrov E. A., Dr. Sci. (Tech.) Panfilov Ju. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Piatishev E. N., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Strikhanov M. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Volchihin V. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof. **Executive secretary:** 

#### Lacculte A M

Lysenko A. V.

## **Editorial staff:**

Chugunova A. V. Grigorin-Ryabova E. V. № 2 (163) 2014

Published since November 1999

## CONTENTS

GENERAL QUESTIONS	
Rathkeen L. S. Towards the Jubilee of National Scientific & Research Center "Kurchatov Institute": New Works in the Field of Nano- & Micro-System Technique.	3
NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY	
<b>Barkaline V. V., Chashynski A. S.</b> Hydrogen Adsorption on Carbon Nanotubes with Interaction in Adsorbed Phase	7
SCIENCE OF MATERIALS ANS TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST	
Kutvistkiy V. A., Sorokina O. V., Maslov I. P., Tolmachev V. A., Vasilyeva M. A. The Synthesis of the Heterostructures Based on the Bismuth-Containing Oxide Glasses and their Usage in the Capacity of Sensing Elements for the Hydrogen Sulphide and Water Vapours	1
Abdullary D. A. Zaitray A. A. Kalm F. A. Salastiva Diagmachamical	ŀ
Etching of Silicon Nitride to Silicon Oxide	7
<b>Belyanin A. F., Samoylovich M. I., Borisov V. V., Evlashin S. A.</b> Study of Multiphase Carbon Films of Field Emission Cathodes Electron Microscopy, Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction Methods . 20	)
MODELLING AND DESIGNING OF MNST	
Afonin S. M. Decision Wave Equation for Electromagnittoelastic Tasks of Actuators for Nano- and Microdisplacement	5
MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS	
Dragunov V. P., Dorzhiev V. Yu. Three-Electrode Two-Capacitor Mems with Built-In Charge	3
Burdin D. A., Chashin D. V., Economov N. A., Fetisov Y. K. Magnetic Field Sensor of Heterodyne Type Using Nonlinear	
Magnetoelectric Effect	,
Platonov V. V., Generatov S. S., Syrokin P. A., Shamanaev S. V., Platonov V. V. Control Device for the Microelectromechanical Relay with Array Using Mems Keys	3
BIOELECTRONICS	
Ignatov I. I., Mosin O. V. The Methods of Preparation of Nanoparticles of Colloid Silver	5
APPLICATION OF MNST	
Smirnov A. V., Grebennikov A. I., Gribov A. N., Simakov V. V., Sinev I. V., Kisin V. V. Gas Sensor Microsystem Response to the Overheated Electrical Wire Legulation	,
to the Odol of Overneated Electrical Wife Insulation	,

# Общие вопросы General Questions

УДК 623.3

**Л. С. Раткин**, канд. техн. наук, зам. генерального директора, ООО "АРГМ", г. Москва e-mail: rathkeen@bk.ru

## К ЮБИЛЕЮ НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА "КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ": НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В СФЕРЕ НАНО- И МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Поступила в редакцию 16.12.2013

В год семидесятилетия Национального исследовательского центра (НИЦ) "Курчатовский институт" под патронажем Российской академии наук был проведен цикл конференций, на которых рассматривались перспективные разработки, в том числе в сфере нано- и микросистемной техники. Особое внимание уделялось исследованиям, проведенным в МГУ им. М. В. Ломоносова, институтах РАН, в частности, в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, и институтах Российской академии медицинских наук (РАМН).

**Ключевые слова:** Российская академия наук (РАН), Национальный исследовательский центр (НИЦ) "Курчатовский институт", МГУ им. М. В. Ломоносова, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Российская академия медицинских наук (РАМН), наночастицы, нанокомпозиты, наносистемы, наномасштаб, дифракция

## L. S. Rathkeen

## TOWARDS THE JUBILEE OF NATIONAL SCIENTIFIC & RESEARCH CENTER "KURCHATOV INSTITUTE": NEW WORKS IN THE FIELD OF NANO- & MICRO-SYSTEM TECHNIQUE

In the year of 70<sup>th</sup> anniversary of National Scientific & Research Center "Kurchatov institute" under the leadership of Russian Academy of Sciences (RAS) was organized the circle of conferences, on which were discussed the prospective works, including the field of nano- micro-system technique. Much attention was paid for the researching made by Lomonosov state university, institutions of RAS, including Shubnikov institute of crystalography of RAS and institutions of Russian Academy of Medical Sciences (RAMS).

**Keywords:** Russian academy of sciences (RAS), National Scientific & Research Center "Kurchatov institute", Lomonosov state university, Shubnikov institute of crystalography of RAS, Russian Academy of Medical Sciences (RAMS), nanoparticles, nano-composites, nanoscale, diffraction

Дифракции электронов в изучении наносистем было посвящено выступление В. В. Клечковской (Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН). Поскольку наноустройства, наночастицы, нанокомпозиты и наносистемы являются объектами, строение которых регулируется в масштабе размеров надмолекулярных образований, молекул и атомов, то под нанокомпозитами подразумеваются объемные органические или неорганические матрицы с включениями из наночастиц, а под наносистемами — системы, имеющие хотя бы в одном направлении организуемую в наномасштабе структуру. Например, среди самоорганизующихся матриц можно отметить полиоктадецилсилоксановые полимерные системы (PODS), являющиеся квазикристаллическими слоевыми структурами,

применяемыми в качестве среды формирования наночастиц различных типов. Их размер ограничен силоксановым матричным скелетом, а при добавлении в полимерную сетку химических соединений они определяют процессы как их локализации, так и формирования. В разработке помимо Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН участвуют Институт элементоорганических соединений РАН, химический факультет Университета Индианы (США) и Европейская лаборатория молекулярной биологии (Гамбург, ФРГ). Нанослоевые пленки структурно состоят из чередующихся слоев валиномицина и химически модифицированного биполярного липида из Archaebacteria. Через биомембраны ионы калия селективно переносятся валиномицином, что позволяет использовать это явление в сенсорах "на ионы калия". Стабильность структуры пленки обеспечивается введением между бислоями валиномицина термостабильных и механически прочных бислоев липида из Archae. Установлен факт влияния модификации поверхности подложки на активность и ориентационную упорядоченность иммуноглобулина (Rabbit anti-mouse IgG).

Основателями электронного дифракционного структурного анализа являются Зиновий Пинскер (1904—1986) и Борис Вайнштейн (1921—1996). Их камера электронной дифракции получила золотую медаль на Международной выставке в Брюсселе в 1958 г. В настоящее время электронография применяется для изучения тонкопленочных структур, нанокомпозитов и наносистем, аморфных и кристаллических мелкодисперсных материалов. Электронографический геометрический анализ обеспечивает изучение пространственной группы симметрии, проведение фазового анализа изучаемого образца, уточнение параметров элементарных ячеек и характеристики микроструктуры. В случае изучения текстурированных, поликристаллических и монокристаллических блочных образцов достигается полное определение структуры, включая установление типов химических связей, определение атомных координат в элементарной ячейке, заселенность позиций и уточнение тепловых параметров атомов.

В докладе также рассматривалось изготовление термостойких диэлектрических ультратонких слоев полиимидов методом Ленгмюр—Блоджетта (ЛБ) с формированием ЛБ-бислоя форполимеров. методом термической имидизации ЛБ-пленки форполимера с упаковкой полиимидных цепей и удалением боковых радикалов. Было также представлено АСМ-изображение поверхности ЛБ-пленок эфиров целлюлозы, полученных методами ЛБ и Ленгмюр—Шеффера. В отношении мультислойных ЛБ-пленок стеарата свинца отмечено, что ЛБ-пленки солей жирных кислот свинца состоят из упорядоченных доменов. Наличие Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий между углеводородными цепочками и сильные электростатические взаимодействия между карбоксильными группами обусловливают перпендикулярную ориентацию амфильных цепей жирных кислот к поверхности пленки.

В докладе были также представлены результаты выращивания наночастиц сульфидов Pb, Cd, Zn под ленгмюровским монослоем и полупроводниковых наночастиц на ленгмюровском монослое. Представленные исследования применимы при разработке новых биоматериалов для имплантации с использованием гидроксиапатита при восстановлении твердых тканей в живом организме. Поскольку гидроксиапатит является основной минеральной составляющей костной ткани, синтетический гидроксиапатит является наиболее подходящим материалом для имплантации. Созданию связующего звена между тканью и поверхностью имплантанта без применения дополнительных фиксирующих средств и быстрой регенерации костной ткани способствует покрытие слоем гидроксиапатита имплантируемых материалов. Данная разработка проводится Институтом кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН в сотрудничестве с МГУ им. М. В. Ломоносова и Институтом технической акустики (г. Витебск). Особенностью новых биоматериалов для имплантации является, в частности, состав и технология, согласно которой на поверхности имплантируемых протезов между костной тканью и поверхностью имплантата размещен слой гидроксиапатита Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. Разработанное покрытие позволяет не применять дополнительные фиксирующие материалы и способствует ускоренному восстановлению твердых тканей благодаря размерам кристаллов и структуре состава.

Новым материалом для медицины является также бактериальная целлюлоза. Докладчиком были представлены иллюстрации, характеризующие начальную стадию синтеза гель-пленки целлюлозы бактерией Acetobacter Xylinum, рассчитанные по данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаграммы распределения по размерам наночастиц серебра, и АСМ-изображение целлюлозной матрицы с наночастицами серебра (антисептический препарат Повиаргол) — высокоэффективный перевязочный материал для лечения ран и ожогов. По кристаллизации чувствительных к электронному облучению аморфных частиц селена, стабилизированных поливинилпирролидоном в присутствии бактериальной целлюлозы, в качестве результатов были представлены изображения наночастиц в полимерной матрице с указанием отличий от общепринятой модели, электронограммы типов "косых" текстур от ЛБ-пленок солей жирных кислот бария, кадмия и свинца, а также анализ различных типов нарушений и соответствующих функций распределения, в частности, сдвига и углового распределения. В завершение доклада было отмечено, что помимо АСМ основными методами изучения структур нанокомпозитов и наночастиц являются сканирующая электронная микроскопия (SEM), сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (EDS), высокоразрешающая электронная микроскопия (HRTEM) и высокоразрешающая электронная дифракция (HRED).

Молекулярное моделирование нано- и микросистем (ММНМ) было темой доклада К. В. Шайтана, д-ра физ.-мат. наук, профессора МГУ им. М. В. Ломоносова. Среди областей применения ММНМ — расширение возможностей экспериментальных методов, вычислительные эксперименты по определению кинетических, энергетических и структурных параметров нано- и микросистем, а также визуализация молекулярных структур (включая 2D и 3D), проверка гипотез, молекулярный дизайн (наноустройства, лекарства и белки de novo) и виртуальный скрининг лигандов.

При реализации технологий ММНМ возникает ряд проблем. Например, при интегрировании уравнений методом Верле температура определяется как средняя кинетическая энергия, которая приходится на одну степень свободы. Но для ее поддержания на постоянном уровне в процессе интегрирования применяют спецпроцедуры (так называемые термостаты), среди которых наиболее известными являются коллизионный (столкновительный) термостат и термостаты Берендсена или Нозе-Грувера (в них применяется знакопеременное нелинейное трение). Но в столкновительном термостате при ММНМ столкновения с частицами виртуальной среды происходят по закону упругих шаров атомов с фиксированной массой частиц и распределенной по Максвеллу скорости частиц, а применение термостатов Берендсена или Нозе-Грувера нежелательно, поскольку возникают нефизические аттракторные режимы. Примеры динамических аттракторов — быстролетящий "кусочек льда" (энергия колебаний молекулы переходит в энергию поступательного движения) и порождаемый знакопеременным нелинейным трением (поступательная энергия в капле воды "перекачивается" в колебания атомов водорода).

Применение ММНМ обусловливает переход от атомных колебаний к режиму ограниченной диффузии при амплитуде тепловых колебаний атомов свыше 0,045 нм в водной среде, квазиравновесным состояниям, и способствует анализу неоднородностей упругих свойств альфа-спиралей. С помощью ММНМ, в частности, возможно моделирование коллапса глобулы лизоцима при разрушении S—S связей, динамики самосборки спиральных структур, формирования нановолокон паутины, суперспирализации при формировании протофибриллы, абсорбции холестирина внутри углеродной нанотрубки (УНТ), самосборки гибридной структуры "УНТ и полиаланин", молекулярное конструирование наношприца [1]. Например, при моделировании ионных каналов определяется состояние канала (закрыт или открыт), идентифицируется тип силового поля, проводится квантово-химический расчет недостающих параметров, выбирается значимый участок рецептора и канала, выполняется структурная релаксация и построение по гомологии трехмерной структуры канала. Также выполняется анализ химических и энергетических параметров и статический и динамический докинги лигандов с моделированием канальной части рецептора. В докладе были представлены диаграммы изменения энергии взаимодействия иона натрия с водой и канальным интерьером, динамики проникновения иона натрия через грамицидиновый канал и механизма работы мембранных рецепторов.

Среди представленных в выступлении молекулярных машин особо следует отметить АТФ-синтазу — молекулярную машину, применяющую градиент химического потенциала протонов для синтеза АТФ (аденозинтрифосфата). За установление ферментативного механизма, управляющего синтезом аденозинтрифосфата (АТФ) в 1997 г. П. Бойеру, Й. Скоу и Д. Уокеру была присуждена Нобелевская премия. При протекании каталитической реакции в обратном направлении в определенных условиях гидролиз АТФ обеспечивает "прокачку" протонов сквозь мембрану. При движении кинезинов вдоль тубулиновых микротрубок энергия для движения обеспечивается за счет гидролиза АТФ.

В динамических процессах электронно-конформационных взаимодействий pH является управляемым молекулярным переключателем. Возможно построение электронного переключателя на основе катената с распределением вероятностей по углам поворота катенатных колец. При этом необходимо учитывать топологию поверхностей уровня потенциальной энергии и теорию Морса [2], а также принцип "химического стакана" для формирования коллективных движений (основной поток идет через седловую точку максимальной размерности).

Современная система подготовки кадров по ММНМ включает не только курсы лекций по теоретической и квантовой механике, квантовой химии биополимеров и статистической механике макромолекул и конденсированных сред. Необходимо изучение молекулярного моделирования нано- и биоструктур, алгоритмов и методов молекулярной динамики. Важны занятия по просвечивающей электронной микроскопии нано- и биоструктур, макромолекулярным транспортерам для доставки лекарств в заданные субклеточные структуры клеток-мишеней и электронно-конформационным взаимодействиям и динамике био- и наноструктур, а также лабораторные практикумы по инженерии биополимеров и АСМ.

Современные методы изучения мозга с применением нанотехнологий рассматривались в докладе академика РАМН К. В. Анохина. В частности, были представлены методы мультиэлектродной регистрации нейронов в бодрствующем мозге и оптической регистрации активности нейронов. Среди широкого спектра методов исследования активности мозга отмечено новое направление функционального генного нейрокартирования. Экспрессия "ранних" генов осуществляется в нейронах при отсутствии фонового уровня, она наблюдается на уровне обучения и имеет системный характер. Ее зависимость от синхронизации больших нейронных групп приводит к долговременным изменениям свойств нейронов, что предполагает формирование нового уровня. Успешно реализуемым является проект "Прозрачный мозг": для трансгенных мышей с GFP-идентификаторами активности нейронов формируется генератический конструктор с "индикаторным" геном Fos-EGFP, вводимый в геном мыши. После выявления отдельных нейронов, экспрессирующих Fos-EGFP, допустимо сравнение мозга контролируемой мыши (не экспрессирующий Fos-EGFP) с мозгом трансгенной мыши с экспрессией Fos-EGFP после обучения.

В проекте "Прозрачный мозг" применяются технологии оптического просветления тканей мозга (ТМ), основанные на принципе замещения в ТМ воды на жидкости с равными показателями оптического предломления. Также в проекте применяется технология флуоресцентной ультрамикроскопии, предполагающая получение оптических срезов возбуждением флуоресцентной метки в плоскости фокуса с последующим построением трехмерной модели с применением методов ММНМ. Одним из результатов проекта явилось построение оптической томограммы целого мозга трансгенной мыши, экспрессирующей ген Thy1-GFP, и моделирование развития популяции в мозге мыши, экспрессирующей индуцированный обучением ген Zif-GFP. Проведенные исследования связаны с био-наноинфо-когнитивными технологиями, в частности, мысленного контроля над управляемыми устройствами у животных, построения нового поколения мозго-машинного интерфейса и мысленного контроля над управляемыми устройствами у человека.

В выступлении А. Л. Васильева (НИЦ "Курчатовский институт", Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова) были представлены различные направления развития электронной микроскопии высокого разрешения для наноматериалов и наносистем. Для улучшения пространственного разрешения коррекция аберраций, согласно теореме Шейцера, допустима с помощью устройства с поворотной симметрией линзы. В корректорах применяется устройство с подстраиваемой дисперсией (фильтр Вейна), которое состоит из гексо- (квадро-) полей, создающих взаимно перпендикулярное электрическое и магнитное поля. В 1971 г. был изобретен корректор с применением электромагнитных октуполей и квадруполей (в это же время создавался электростатический корректор для ионной оптики), а в 1990 г. – корректор, применяющий гексаполи и дополнительные линзы. Это позволило создать просвечивающий сканирующий электронный микроскоп TITAN 80-300 с корректором со сферической аберрацией с разрешением 0,08 нм, энергодисперсионным микроанализом EDXS (разрешение — 128 эВ) и анализом характеристических потерь энергии электронов EELS (пространственное разрешение — 0,1 нм, энергетическое — 10 эВ). Прибор установлен на "развязанный фундамент", вентиляционная система обладает погрешностью порядка 0,2 °С/ч.

В экспериментах использовали приборы Tecnai F20 (X-TWIN) ST и Tecnai G2 30ST с линейным разрешением 0,102 и 0,144 нм и коэффициентом сферической аберрации 1,3 и 1,2 мм соответственно. Также изучалось рассеяние электронов с высокоугловым темнопольным детектором и разрешение HAADF STEM. В докладе были представлены результаты исследований гетероструктур на основе InGaAs-InAlAs-InP, полученные на просвечивающем сканирующим электронном микроскопе TITAN 80-300 (300 кВ). Полученные разработки могут применяться для создания материалов на базе CdSe-частиц, тетраподов, CdTeSe, CdTe(Se) тетраподов. Получены изображения фуллеренов в одностенной УНТ, естественных наночастиц (палыгорскит), в том числе, с Черкасского и Калиново-Дашковского месторождений, и их кристаллической структуры, а также микроструктуры наносенсоров на основе нанопроволок Au-MeO-Au (Me-Sn, Ni, Fe), применяемых для химических сенсоров датчиков газов, биосенсоров и пьезодатчиков. Помимо функциональных нанопроволок была проведена электронная микроскопия термоизоляционных покрытий для защиты от загрязнений.

## Выводы

1. В период реформирования Российской академии наук в соответствии с Федеральным законом от 27 сентября 2013 г. № 253-ФЗ "О Российской академии наук, реорганизации государственных академий наук и внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации" необходимо вносить минимальные изменения в структуру РАН, учитывая значимость и важность направлений исследований, отраженных в названиях Отделений РАН. В частности, целесообразно в новой структуре старейшей российской академии сохранить название Отделения нанотехнологий и информационных технологий РАН.

2. В ходе изучения статистических показателей РАН, РАМН, РАСХН, РАО, РААСН и РАХ было выявлено сокращение в государственных академиях числа исследователей и разработчиков в возрастной группе от 40 до 49 лет. Для изменения ситуации и привлечения к научным исследованиям молодых ученых-исследователей предлагаю повысить возрастную планку для молодых ученых — кандидатов наук с 35 до 40 лет и для докторов наук — с 40 до 45 лет.

### Список литературы

1. Shaitan K. V., Tourleigh Y. V., Golik D. N., Kirpichnikov M. P. Computer-aided molecular design of nanocontainers for inclusion and targeted delivery of bioactive compounds // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2006. Vol. 16, N 4. P. 253–258.

2. Фоменко А. Т., Фукс Д. Б. Курс гомотолической топологии. М.: Наука, 1989. 494 с.

## Чанотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноосу аnd scanning probe microscopy

УДК 51-73

**В. В. Баркалин**, канд. физ.-мат. наук, доц., вед. науч. сотр., e-mail: barkaline@bnty.by, **А. С. Чашинский**, науч. сотр., e-mail: chashinski@gmail.com Белорусский национальный технический университет

# А СОРБЦИЯ ВО ОРОДА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АДСОРБИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Поступила в редакцию 29.07.2013

С использованием методов квантовой химии, показано, что полимолекулярная адсорбция водорода углеродными нанотрубками имеет молекулярный характер, соответствующий физической адсорбции. Молекулы водорода при низких температурах образуют слоистые квазирегулярные структуры, в основе которых лежит треугольная решетка с периодом, несоизмеримым с периодами структур углеродных нанотрубок и графена, и превосходящим их по значению. Представлены зависимости энергии сорбции водорода от положения атома над стенкой углеродной нанотрубки, изучено влияние интеркаляции атомов лития, натрия и калия во внутреннюю область нанотрубки на энергию связи атома водорода с углеродной нанотрубкой.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, физическая адсорбция, хемосорбция, водород, квазирегулярные структуры, квантовая химия

## V. V. Barkaline, A. S. Chashynski

## HYDROGEN ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES WITH INTERACTION IN ADSORBED PHASE

Using the methods of quantum chemistry, it is shown that polymolecularadsorption of hydrogen by carbon nanotubes has a molecular character corresponding to physical adsorption. The molecules of hydrogen at low temperatures form layered quasi-regular structures, which are based on a triangular lattice with a period which is incommensurate with the period of the structure of CNTs and grapheme, and exceeds them. The dependencies of the energy of hydrogen adsorption on the position of the hydrogen atom under the carbon nanotubewall, and the impact of the intercalation of atoms of lithium, sodium, and potassium into carbon nanotube on the energy of the adsorbed hydrogen atom are presented.

Keywords: carbon nanotubes, physical adsorption, chemosorption, hydrogen, quasi-reqular structures, quantum chemistry

## Введение

Проблема разработки эффективных и безопасных контейнеров для хранения водорода продолжает оставаться одной из важнейших тем водородной энергетики. Департамент энергетики США установил значения емкостей водородных хранилищ, при которых они становятся экономически оправданными, а именно, либо содержание водорода в них должно превышать 6 % (масс.), либо их емкость должна быть больше 45 г (H<sub>2</sub>)/л [1].

Все предложенные в качестве хранилищ твердые материалы можно разделить на два больших класса по характеру связывания водорода: материалы с химическим и физическим связыванием. К первым относятся различные комплексы переходных металлов с ненасыщенными углеводородными лигандами [2—4] или другими более сложными соединениями, а также гидриды и сплавы металлов [5, 6]. Ко второму классу относятся нанотрубки и каркасные 3D-структуры на основе композитов и цеолит/углеродных материалов.

Возможность использования углеродных наносистем для хранения водорода определяется тем, что эти материалы имеют ажурную структуру с

Параметры адсорбции водорода на УНТ по литературным данным ( $\epsilon$  — энергия связи,  $\mu$  — массовое содержание водорода,  $\delta$  — равновесное расстояние)

Пара- метр	Результаты исследования	Метод исследования	Объект исследования	Лит-ра
ε δ	0,115 э <b>В</b> 2,75 Å	DFT, обменная и корреляционная энергия — метод обобщенного градиентного приближения (GGA)		[7]
ε δ	0,084 эВ 3,2 Å	Метод теории функционала плотности (DFT)	Молекула H <sub>2</sub> на УНТ (5,5)	[8]
З	2,07 эВ при 0 К	Двухуровневый гибридный метод ONIOM2. Для верхнего уровня — универсальное силовое поле (UFF), для нижнего уровня — DFT, обменный функционал B3LYP, базис — 6-31G( <i>d</i> , <i>p</i> )	Атом Н на УНТ (5,5)	[9]
μ ε δ	14,3 % (масс.) 0,090,10 эВ 2,62.8 Å	DFT, обменная и корреляционная энергия — метод LDA, функционал PZ81	Молекула H <sub>2</sub> на УНТ (5,5), (6,4), (8,1), (16,2)	[10]
μ	1,27 % (масс.) при 300 К и 10 МПа	DFT, обменная и корреляционная энергия — метод обобщённого градиентного приближения (GGA), потенциал Perdew и Wang (PW91), базис 6-31G**	УНТ (10,0), легирован- ная Li	[11]
μ ε	8,3 % (масс.) 0,10,2 эВ	DFT, обменная и корреляционная энергия — метод обобщённого градиентного приближения (GGA)	УНТ (5,5) с покрытием AlH <sub>3</sub>	[12]
μ ε	7,7 % (масс.) 0,0020,004 эВ	Нелокальная DFT	УНТ (15,0), 390 атомов углерода	[13]
μ	2,4 % (масс.) при 10 МПа и 298 К	Метод пробной частицы. Потенциал Леннарда- Джонса. Метод исследования — большой канонический ансамбль метода Монте-Карло. При относительной ошибке химического потенциала в 5% ошибка при расчете емкости нанотрубки 40 %	Массив УНТ диаметром 2,98 нм и расстоянием между трубками 3 нм	[14]
μ	2,5 % (масс.) при 300 К и 12,1 МПа. Объемная емкость — 20 кг/м <sup>3</sup>	Большой канонический ансамбль метода Монте- Карло. Взаимодействие между молекулами $H_2$ внутри трубки, а также $H_2$ со стенкой нанотрубки — потен- циал Леннарда-Джонса. Для расчета взаимодействия между молекулами $H_2$ в порах, а также со стенкой на- нотрубки — потенциал Gordon и Saeger	Массив УНТ (15,15) с межтрубным расстояни- ем 0,6 нм. Учтены обе поверхности УНТ	[15]
μ	Чистые УНТ — 2,5 % (масс.), бор-нитридные НТ — 3,5 % (масс.) при 293 К и 10 МПа	Большой канонический ансамбль метода Монте- Карло. Взаимодействие частиц — потенциал Леннарда-Джонса	Внутренняя и внешняя часть чистых УНТ диаметром 2 нм и межтрубным расстоянием 2 нм	[16]
3	Физорбция H <sub>2</sub> снаружи УНТ — 0,034 эВ	Метод теории функционала плотности (DFT)		[17]
δ	Хемосорбция двух Н — 1,98 эВ, 1,10 Å			
μ	41 г (H <sub>2</sub> )/л	Неэмпирический метод ( <i>abinitio</i> ) и метод Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля	Трехмерная углеродная наноструктура, легирование Li <sup>+</sup>	[18]
μ	0,8% (масс.) в случае 95 % чистоты УНТ	Экспериментальные данные	УНТ высокой чистоты (8095 % (масс)).	[19]
μ	6,8 % (масс.)	Метод теории функционала плотности (DFT)	Н <sub>2</sub> на УНТ (5,5)	[20]
μ ε δ	УНТ (20,0) — 3,3 % (масс.), УНТ (10,0) — 1,0 % (масс.), УНТ (5,0) — 0,2 % (масс.) 0,022 эВ 2,7 Å	Метод молекулярной динамики. Микроканонический NVE -ансамбль. Потенциал Леннарда-Джонса. УНТ (20,0) плотность 39,6 кг/м <sup>3</sup> ; УНТ (10,0) плотность 12,9 кг/м <sup>3</sup>	Пучок УНТ (20,0) — 2560 атомов, (10,0) — 1280 атомов, (5,0) — 2560 атомов. Межтрубное расстояние 2 Å, длина 32,71 Å	[21]

большим внутренним свободным пространством и площадью адсорбционной поверхности. Для реализации этой возможности следует как можно тщательнее проанализировать все эффекты адсорбционного взаимодействия молекулярного водорода с разными модификациями углерода, в частности с углеродными нанотрубками (УНТ).

К настоящему времени проведено множество исследований по физической и химической адсорбции водорода на нанотрубках (см. таблицу), давшие довольно разноречивые результаты.

В работе оцениваются перспективы использования УНТ в решении проблемы хранилищ водорода с учетом взаимодействия молекул в адсорбированной фазе. Расчеты выполнены в пакете вычислительной химии NWChem [24, 25], предназначенном для работы на высокоэффективных

параллельных суперкомпьютерах. Использовался *abinitio*-метод функционала плотности (DFT) с обменным функционалом B3LYP в атомном базисе 6-31G. Расчеты проводили на грид-кластере BY-BNTU (IntelXeonE5520, 2,27 GHz) и суперкомпьютере СКИФ-ОИПИ (IntelXeonE5472, 3,00 GHz).

## Адсорбция водорода на УНТ-ПГС с точки зрения квантовой химии

В данном разделе представлены результаты исследования адсорбции водорода фрагментами УНТ с учетом дальнодействующего ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Для анализа использовали фрагмент трубки  $C_{54}H_{18}$  с хиральными параметрами (16, 16). Водород вводится по краям углеродной структуры фрагмента для компенсации оборванных *sp*<sup>2</sup>-связей. Во внешней области над выпуклой поверхностью фрагмента были размещены молекулы водорода и проведена оптимизация их положения при фиксированном положении атомов фрагмента. В результате расчетов установлено, что молекулярный водород способен как к физической, так и к химической адсорбции на внешнюю поверхность УНТ, причем при химической адсорбции происходит распад молекулы водорода на атомы, присоединяющиеся к разным атомам УНТ.

При физической адсорбции молекулярный водород образует решетку, несоизмеримую в общем случае с решеткой нанотрубки как при вертикальном, так и при горизонтальном по отношению к поверхности УНТ положении атомов водорода в молекуле  $H_2$  (рис. 1, *a*, *б*). В обоих случаях невозможно отнести адсорбированную молекулу к какой-либо одной шестиугольной ячейке УНТ, на одну адсорбированную молекулу водорода прихо-



Рис. 1. Взаимодействие молекул водорода в адсорбированном состоянии. Энергетически и геометрически более выгодно вертикальное расположение атомов в молекуле водорода:

a — вертикальная ориентация,  $\delta$  — горизонтальная ориентация

дится площадь поверхности нанотрубки, большая площади указанной ячейки. Соответственно снижается адсорбционная емкость УНТ. Следует отметить, что вертикальная ориентация молекул водорода при физической адсорбции энергетически более предпочтительна (выигрыш по энергии приблизительно 0,021 эВ). Кроме того, при вертикальной адсорбции площадь, приходящаяся на одну молекулу водорода, меньше, чем в случае адсорбции с горизонтальной ориентацией.

Картина адсорбции водорода на УНТ становится еще более сложной при учете химической адсорбции, когда молекула водорода распадается на атомы, химически связывающиеся с атомами углерода нанотрубки. При молекулярной адсорбции расстояние от водорода до нанотрубки составляет 2,7...3,1 Å (рис. 2), в то время как расстояние ме-



Рис. 2. Расстояние от атома водорода до атомов нанотрубки при физической адсорбции 2,7...3,1 Å



Рис. 3. Атомарная химическая адсорбция молекулы водорода на нанотрубке. Молекула диссоциирует на атомы, индивидуально связывающиеся с соседними атомами углерода

жду атомами в молекуле водорода приблизительно 0,7 Å. При приближении молекулы в 2 раза (расстояние до атома углерода 1,4 Å) происходит диссоциация молекулы водорода и образование химических связей атомов водорода с соседними атомами углерода нанотрубки при длине С—Н связей 1,2 Å (рис. 3).

При добавлении к системе других молекул водорода химическая связь может как образовываться, так и исчезать. При такой полимолекулярной адсорбции возможны разные структуры адсорбата,



Рис. 4. При полимолекулярной адсорбции некоторые молекулы могут диссоциировать и адсорбироваться химически в атомарной форме. При физической адсорбции молекулы водорода остаются целостными:

*а* — адсорбция двух молекул водорода; *б* — адсорбция трех молекул водорода; *в* — адсорбция четырех молекул водород



НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014



Рис. 6. Энергия адсорбционной системы при различной структуре адсорбата

включающие и химически, и физически адсорбированные фазы (рис. 4, 5).

На рис. 6 представлена зависимость энергии адсорбционной системы от структуры адсорбата. Следует отметить, что в значение энергии в соответствии с квантово-механическим подходом включена полная энергия молекул водорода в основном состоянии. Из графика на рис. 6 видно, что структура 4H<sub>2</sub> (четыре физически адсорбированные молекулы водорода) показывает проигрыш по энергии (4,502 эВ) при переходе к структуре 3H<sub>2</sub> H H (три молекулы водорода адсорбированные физически и одна — химически с диссоциацией), т. е. что физическая адсорбция в этом случае выгоднее энергетически. Следует отметить также, что при физической адсорбции взаимная ориентация молекул водорода фиксируется сравнительно слабо. В этой связи при анализе адсорбционных характеристик УНТ может оказаться существенным учет вращательных степеней свободы адсорбированной фазы, что дополнительно затрудняет понимание кинетики адсорбционных процессов на нанотрубках. Кроме того, в проведенных расчетах положение атомов УНТ считалось фиксированным и не оптимизировалось.

Учет изменения состояния сорбента в процессе адсорбции требует существенно больших затрат вычислительных ресурсов и будет выполняться по мере их доступности.

## Поверхности потенциальной энергии при адсорбции водорода на УНТ

Поскольку при адсорбции молекул водорода на УНТ возникают случаи диссоциации молекул на атомы водорода, специально была изучена сорбция атомов водорода на внешней поверхности нанотрубки (16, 16). Вычислялась энергия исследуемого фрагмента для различных конфигураций системы "два атома водорода — фрагмент углеродной нанотрубки", обозначенных ниже как *A*, *B* и *C* (рис. 7).

В конфигурации *А* атомы водорода лежат в одной плоскости с четырьмя атомами углерода. В конфигурации *В* атомы водорода находятся над атомом углерода и расходятся в разные стороны до расстояния в 2,56 Å. В конфигурации *С* атомы водорода лежат на одной линии со связью шестигранника стенки нанотрубки. Длина связи С—С составляет 1,4 Å. На рис. 7 схематично представ-



**Рис. 7. Структура системы "два атома водорода** — фрагмент углеродной нанотрубки": *а* — конфигурация *А*; *б* — конфигурация *B*; *в* — конфигурация *C* 

лены начальные местоположения атомов водорода в конфигурациях *A*, *B* и *C*, а также направления движения атомов при увеличении расстояния между ними.

Расстояние от атомов водорода до фрагмента трубки находилось в диапазоне 0,8...2,6 Å, поэтому в расчете учитывалось ван-дер-ваальсовское взаимодействие через дальнодействующее слагаемое при расчете энергии системы методом функционала плотности:

$$E_{vdW} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \left(1 + \mathbf{e}^{-\alpha(R_{ij}/R_{wdW}-1)}\right)^{-1}.$$

Здесь N — число атомов,  $s_6$  зависит от используемого функционала плотности и базисного набора, для обменного функционала B3LYP [26, 27]  $s_6 = 1,05$ ;  $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$  — коэффициент диполь-дипольного дисперсионного взаимодействия между парами атомов [27];  $R_{wdW}$  и  $R_{ij}$  — ван-дер-ваальсовский атомный радиус и межъядерное расстояние соответственно;  $\alpha$  используется для корректировки потенциала на промежуточных расстояниях.

Энергия связи атомов водорода на поверхности нанотрубки вычислялась как

$$E_{Sorb} = E_{System} - E_{Tube} - 2E_{\rm H},$$

где  $E_{System}$  — энергия фрагмента трубки (16, 16) с адсорбированными молекулами;  $E_{Tube}$  — энергия фрагмента УНТ;  $E_{\rm H}$  — энергия атома водорода.

Результаты расчетов для трех исследованных конфигураций представлены на рис. 8 (см. третью сторону обложки).

Следует отметить, что в конфигурациях A и Cимеются минимумы, отвечающие как физической, так и химической адсорбции атомов водорода, а в конфигурации B минимум физической адсорбции отсутствует. Химической адсорбции отвечают малые расстояния от атомов водорода до УНТ (меньше 1 Å) и большие расстояния между атомами водорода (соответствующие расстоянию между несоседними атомами углерода, расположенными на линии, вдоль которой смещаются атомы водорода). Физической адсорбции отвечают расстояния между атомами водорода и УНТ, большие 2 Å.

## Влияние интеркалированных атомов на адсорбцию водорода на УНТ

На энергию связи атомарного водорода с фрагментом УНТ можно повлиять за счет интеркалирования атомов щелочных металлов во внутреннюю полость нанотрубки. При добавлении атомов Li, Na, K к фрагменту нанотрубки (рис. 9, см. четвертую сторону обложки) наблюдается изменение в энергии сорбции атома водорода с нанотрубкой, что видно из рис. 10 (см. четвертую сторону обложки), где представлены данные для случая, когда водород и интеркалированный атом находятся над и под центром ячейки нанотрубки соответственно.

Энергия связи атома водорода с системой "интеркалированные атомы Li, Na, К — фрагмент углеродной нанотрубки" вычислена как

$$E_{Sorb} = E_{System} - E_{Tube + InterAtom} - E_{H},$$

где  $E_{System}$  — энергия системы "интеркалированные атомы Li, Na, K— фрагмент углеродной нанотрубки — атом водорода";  $E_{Tube + InterAtom}$  — энергия системы "интеркалированные атомы Li, Na, K фрагмент углеродной нанотрубки";  $E_{\rm H}$  — энергия атома водорода.

При сравнении результатов по энергии связи атома водорода, находящегося над атомом углерода нанотрубки, и той же системы при наличии лития с другой стороны нанотрубки, обнаруживается изменение в энергии сорбции около 0,04 эВ.

## Заключение

į

Показано, что учет взаимодействия газов в адсорбированной фазе существенно влияет на определение перспектив использования массивов УНТ для хранения газообразного водорода. Молекулы водорода при низких температурах образуют слоистые квазирегулярные структуры, в основе которых лежит треугольная решетка с периодом, несоизмеримым с периодами структур УНТ и графена, и превосходящим их по значению. Установлено, что адсорбция водорода на поверхности нанотрубки имеет смешанный характер, соответствующий как физической, так и химической адсорбции. Хемосорбция водорода на поверхности нанотрубки происходит при диссоциации молекулы водорода.

При малых расстояниях между атомом водорода и нанотрубкой происходит сильное отталкивание электронов водорода (*s*-орбиталь) и углерода ( $\pi$ -орбитали). При расстоянии от атома водорода до атомов углерода в диапазоне 1,1...1,4 Å возникает химическая связь атомов водорода и углерода (энергия взаимодействия атомов водорода с фрагментом нанотрубки составляет 0,02 эВ).

Наиболее стабильной является конфигурация, при которой расстояние от поверхности трубки составляет 2,6 Å, а между атомами водорода ≈0,65 Å, т. е. при формировании молекулы водорода, которая находится на расстоянии, равном сумме вандер-ваальсовских радиусов атомов водорода и углерода, при этом энергия взаимодействия атомов водорода с нанотрубкой и друг с другом составляет 0,175 эВ. Заполнение трубок литием или калием ведет к увеличению сорбционной способности нанотрубок.

Дальнейшие исследования сорбции и термической десорбции водорода на нанотрубках как теоретические, так и экспериментальные, помогут прояснить окончательно перспективы водородных хранилищ на углеродных материалах, пока далеко не радужные.

#### Список литературы

1. **Hydrogen,** Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multiyear Research, Development and Demonstration Plan: Planned program activities for 2003–2010. Chapter 3.3, Revision 1. United States Department of Energy. URL: http:// www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage. pdf, 2005.

2. Welch G., San Juan R., Masuda J., Stephan D. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation // Science. Vol. 314, N 5802. P. 1124–1126.

3. **Wilson E.** H2 Activation, Reversibly Metal-free compound readily breaks and makes hydrogen // Chemical & Engineering News. 2006. Vol. 84, N 47. P. 21.

4. Geletii Y., Botar B., Kögerler P., Hillesheim D., Musaev D. Hill C. An All-Inorganic, Stable, and Highly Active Tetraruthenium Homogeneous Catalyst for Water Oxidation // Angewandte Chemie. 2008. V. 120. P. 3960–3963.

5. De Jongh P. E., Wagemans R. W. P., Eggenhuisen T. M., Dauvillier B. S., Radstake P. B., Meeldijk J. D., Geus J. W., de Jong K. P. The preparation of carbon-supported magnesium nanoparticles using melt infiltration // Chemistry of materials. 2007. V. 19, Is. 24. P. 6052–6057.

6. Shao H., Xu H., Wang Y., Li X. Preparation and hydrogen storage properties of  $Mg_2Ni$  intermetallic nanoparticles // Nanotechnology. 2004. V. 15, N 3. P. 269–274.

7. Gayathri V., Devi N. R., Geetha R. Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35, Is. 3. P. 1313–1320.

8. **Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J. P.** Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // Nanote-chnology. 2002. V. 13. P. 195–200.

9. Ng T. Y., Ren Y. X., Liew K. M. Adsorption of hydrogen atoms onto the exterior wall of carbon nanotubes and their thermodynamics properties // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35, Is. 10. P. 4543–4553.

10. Cabria I., López M. J., Alonso J. A. Density functional study of molecular hydrogen coverage on carbon nanotubes // Computational Materials Science. 2006. V. 35, Is. 3. P. 238–242.

11. **Choa J. H., Park Ch. R.** Hydrogen storage on Li-doped single-walled carbon nanotubes: Computer simulation using the density functional theory // Catalysis Today. 2007. V. 120, Is. 3–4. P. 407–412.

12. **Iyakuttia K., Kawazoea Y., Rajarajeswari M., Surya V. J.** Aluminum hydride coated single-walled carbon nanotube as a hydrogen storage medium // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34, Is. 1. P. 370–375. 13. Beznosyuk S. A., Maslova O. A., Fomina L. V., Zhukovsky M. S. Self-assembling of hydrogen superadsorbate in single-walled carbon nanotubes // Superlattices and Microstructures. 2009. V. 46, Is. 1–2. P. 384–386.

14. Cheng J., Zhang L., Ding R., Ding Zh., Wang X., Wang Zh., Fang X. Influence of chemical potential on the computer simulation of hydrogen storage in single-walled carbon nanotube array // Computational Materials Science. 2008. V. 44, Is. 2. P. 601–604.

15. **Cao D., Wang W.** Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotube bundles with optimized parameters: Effect of external surfaces // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32, Is. 12. P. 1939–1942.

16. Cheng J., Ding R., Liu Y., Ding Zh., Zhang L. Computer simulation of hydrogen physisorption in single-walled boron nitride nanotube arrays // Computational Materials Science. 2007. V. 40, Is. 3. P. 341–344.

17. Han S. S., Lee H. M. Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon nanotube through density functional theory // Carbon. 2004. V. 42. P. 2169–2177.

18. **Dimitrakakis G. K., Tylianakis E., Froudakis G. E.** Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage. // Nano Letters. 2008. V. 8, N 10. P. 3166–3170.

19. Rashidi A. M., Nouralishahi A., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Karimi A., Kashefi K. Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35, Is. 17. P. 9489–9495.

20. Gayathri V., Devi N. R., Geetha R. Hydrogen storage in coiled carbon nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35, Is. 3. P. 1313–1320.

21. **Huarte-Larrañaga F., Albertí M.** A molecular dynamics study of the distribution of molecular hydrogen physisorbed on single walled carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. 2007. V. 445, Is. 4–6. P. 227–232.

22. Lee S., Park S. Effect of temperature on activated carbon nanotubes for hydrogen storage behaviors// International Journal of Hydrogen Energy. 2010. V. 35, Is. 13. P. 6757–6762.

23. **Kendall R. A., Aprà E., Bernholdt D. E.** High performance computational chemistry: an overview of NWChem a distributed parallel application // Computer Physics Communication. 2000. V. 128, Is. 1–2. P. 260–283.

24. Valiev M., Bylaska E. J., Govind N. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Computer Physics Communication. 2010. V. 181, Is. 9. P. 1477–1489.

25. **Becke A. D.** Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of Chemical Physics. 1993. V. 98. P. 5648–5652.

26. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical Review B. 1988. V. 37. P. 785–789.

27. **Grimme S.** Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // Journal of Computational Chemistry. 2006. V. 27, Is. 15. P. 1787–1799.

28. Wang X., Li Q., Xie J., Jin Zh., Wang J., Li Y., Jiang K., Fan Sh. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates // Nano Letters. 2009. Vol. 9, Is. 9. P. 3137–3141.

## Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 539.213

В. А. Кутвицкий, д-р хим. наук, проф., О. В. Сорокина, канд. хим. наук, доц., Л. П. Маслов, канд. хим. наук, доц., В. А. Толмачев, студент, М. А. Васильева, студент, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, г. Москва, e-mail: valeriy.tolmachev@gmail.com

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ВОДЯНЫХ ПАРОВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Поступила в редакцию 04.09.2013

Описана разработанная технология синтеза стеклообразных образцов в системе  $Bi_2O_3$ — $MoO_3$ — $GeO_2$ — $B_2O_3$ . Предложена конструкция датчика, позволяющего проводить одновременное определение сероводорода и влаги в воздушной среде. Оценены возможности методик определения указанных компонентов воздушной среды. Относительная погрешность результатов определения не превышает 0,03. Оценена стабильность разработанных сенсорных элементов, которая в соответствии с проведенными экспериментальными исследованиями составляет не менее 6 месяцев.

**Ключевые слова:** синтез стекловидных образцов, сенсорный элемент, гетероструктура, сероводород, влажность, электропроводность, стабильность

V. A. Kutvistkiy, O. V. Sorokina, I. P. Maslov, V. A. Tolmachev, M. A. Vasilyeva

## THE SYNTHESIS OF THE HETEROSTRUCTURES BASED ON THE BISMUTH-CONTAINING OXIDE GLASSES AND THEIR USAGE IN THE CAPACITY OF SENSING ELEMENTS FOR THE HYDROGEN SULPHIDE AND WATER VAPOURS DETERMINATION

Synthesis technology of glassy samples in  $Bi_2O_3$ — $MoO_3$ — $GeO_2$ — $B_2O_3$  system was developed. Sensor construction which permits to carry out synchronous hydrogen sulfide and moisture determination in the atmosphere is offered. Methods possibilities for the determination of involved substances were estimated. Relative accuracy of the determination results doesn't exceed 0,03. Stability of the developed sensitive elements was estimated, in accordance with carried out experiments being not less than 6 month.

Keywords: glassy samples synthesis, sensitive element, heterostructure, hydrogen sulfide, humidity, electrical conduction, stability

## Введение

Проблема защиты окружающей среды в настоящее время приобретает первостепенное значение. В целях контроля содержания различных токсикантов в атмосфере целесообразно использовать автономные, малогабаритные сенсорные устройства. Перспективным направлением в области синтеза сенсорных элементов является использование в качестве их основы стекол, содержащих оксиды висмута и бора.

Однако наличие в составе подложек значительного количества оксида бора ведет к появлению заметных погрешностей при определении содержания различных компонентов, в частности  $H_2S$  (рис. 1), появляется погрешность определения электрической проводимости, зависящая от концентрации паров



Рис. 1. Влияние паров воды на определение сероводорода

воды, что скорее всего связано с протекающим химическим взаимодействием паров воды с фосфатными фазами бора. Это негативно влияет на стабильность сенсорных устройств, которая по полученным результатам не превышает 1,5 мес [1].

Улучшение метрологических параметров, характеризующих сенсоры такого типа, может быть достигнута за счет частичной или полной замены гидрофильной фосфатной фазы бора в рецепторном слое на более инертный по отношению к парам воды компонент. С этой целью в состав стекла вместо оксида бора предложено ввести оксид германия, который активно взаимодействует с оксидом висмута и имеет хорошие стеклообразующие свойства.

## Методика эксперимента

Изменение состава стекла потребовало модифицирования процесса синтеза, ввиду того что оксид германия имеет высокую температуру плавления и простое смешение компонентов не позволяло даже при длительной выдержке и температуре более 1373 К получить гомогенный расплав и стекло с необходимым уровнем однородности. В связи с этим, технология получения гетероструктур была дополнена стадией предварительного синтеза соединения оксида висмута с оксидом германия ( $Bi_4Ge_3O_{12}$ ). Процесс твердофазного взаимодействия проводился по известной методике [2, 3]. Стандартная схема синтеза гетероструктур включала в себя, кроме перечисленных выше, следующие этапы:

- смешение приготовленных соединений в необходимой пропорции;
- плавление смеси при T = 1323 К и выдержка при данной температуре в течение 60 мин;
- закалка расплава в предварительно подогретые фарфоровые тигли (*T* = 353...373 K);
- отжиг образцов при температуре 673 К в течение 9 ч;
- механическая обработка до чистоты, превышающей 13-й класс (*n* · 10<sup>-7</sup> м, меньше микрометра);
- нанесение контактов и токопроводящего клея;

- травление поверхности образца 86 %-ной ортофосфорной кислотой при 373 К в течение 15 мин;
- модифицирование поверхностного слоя в целях обеспечения селективности по отношению к парам воды и сероводорода.

Для проведения анализа зависимости удельной электрической проводимости от концентрации паров воды были приготовлены сенсоры, подложки которых содержали в своем составе: 70 %  $B_2O_3 - (30 - x - y)$  %  $B_2O_3 - x$  %  $GeO_2 - y$  %  $MoO_3$ .

В процессе взаимодействия на поверхности стекла протекают следующие реакции.

Образуется осадок фосфата висмута:

$$Bi_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2BiPO_4 + 3H_2O_2$$

Оксиды молибдена и германия частично переходят в раствор:

$$12MoO_3 + H_3PO_4 \leftrightarrow H_3(PMo_{12}O_{40}),$$

$$Bi_4Ge_3O_{12} + H_3PO_4 \leftrightarrow BiPO_4 + H_2GeO_3$$
 [4].

Процесс модифицирования заключался в создании активных центров на основе молибденфосфорной кислоты (МФК) в объеме осадка образующихся фосфатов. Такими активными центрами могут служить структурные единицы гетерополисоединения, полученные в порах осадка. В частности, в случае H<sub>2</sub>S аммонийная соль МФК:

$$H_{3}PMo_{12}O_{40} \cdot 20H_{2}O + (NH_{4})_{6}Mo_{7}O_{24} \cdot 4H_{2}O + BiPO_{4} \rightarrow (NH_{4})_{3}[P(Mo_{3}O_{10})_{4}] \cdot 5(Bi_{2}O_{3} \cdot H_{2}O).$$

### Экспериментальные результаты

Содержание сероводорода и паров воды в воздушной среде определяли с помощью сенсоров, подложка которых содержала 2, 4, 7 и 17 масс. % оксида германия.

В качестве аналитического сигнала сенсора использовали электрическую проводимость, которая закономерно изменялась при увеличении содержания анализируемого компонента в газовой среде. Анализировали изменение удельной электрической проводимости рецепторного слоя при различном содержании сероводорода и паров воды.

Измерение электропроводимости рецепторного слоя сенсорного элемента проводили по известной методике [5] с использованием переменного электрического поля с частотой 1000 Гц. В качестве регистрирующего устройства применяли иммитансометр Е7-8 (ПО "Калибр", Белоруссия).

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что с увеличением содержания оксида германия в составе подложки сенсора изменяется характер зависимости удельной электрической проводимости от концентрации паров воды. Область, в которой начинается резкий неконтролируемый скачок электрической проводимости, смещается в сторону больших содержаний паров воды в воздушной среде (рис. 2).



Рис. 2. Зависимости удельной электрической проводимости от концентрации паров воды для сенсоров, содержащих в составе подложки 2 и 17 %  $GeO_2$ 

Время отклика и время релаксации обусловливают быстродействие сенсора и возможность непрерывного контроля за составом газовой атмосферы.

90 %-ное значение аналитического сигнала в случае  $H_2O$  достигается менее, чем за 2 мин, а для  $H_2S$  — за 1,5 мин; время релаксации в первом случае не превышает 5 мин, а во втором — 30 с (рис. 3, 4), что заметно лучше показателей, достигаемых при использовании сенсорных элементов, синтезированных на основе 70 %  $Bi_2O_3$ , 30 %  $B_2O_3$ .

В соответствии с результатами при синтезе сенсора для одновременного определения сероводорода и воды в воздухе был использован сенсорный элемент на основе стекла, содержавшего 17 % GeO<sub>2</sub>.





Для образования области, чувствительной к парам воды, поверхность матричного слоя насыщали раствором гептамолибдата аммония.

Для формирования области, чувствительной к сероводороду, слой осадка, образующийся на поверхности висмутсодержащего стекла, насыщали раствором МФК методом аэрозольного распыления, и по истечении 1 ч сушки на воздухе обрабатывали раствором гептамолибдата аммония.

На поверхности сенсора формировались две газочувствительные зоны, которые последовательно подвергали температурной обработке.

Для получения области, чувствительной к парам воды, полученную структуру сушили при температуре 23 °С в течение 24 ч. Для получения зоны, чувствительной к содержанию сероводорода, проводили сушку при температуре 23 °С в течение 24 ч, а затем отжиг при температуре 270 °С в течение 2 ч.

### Заключение

Оценка метрологических характеристик методики совместного определения приведены в таблице, которая показывает, что воспроизводимости результатов анализа в обоих случаях, и соответственно, показатель точности во всем использованном диапазоне относительной влажности (0...90 %), как минимум, не хуже тех, что имели место при использовании датчиков для индивидуального определения влаги и сероводорода.

В то же время стабильность сенсора, характеризуемая зависимостью электрической проводимости от времени использования сенсора, оказывается в несколько раз выше и время сохраняемости



Рис. 4. Динамическая характеристика газочувствительного слоя (время отклика — релаксации) для сероводорода

Метрологические характеристики сенсорных элементов с содержанием 17 % GeO<sub>2</sub> при концентрации паров воды в воздухе, равной 17,01 г/м<sup>3</sup>, и содержании сероводорода в воздухе, равном 42,77 мг/м<sup>3</sup>

Компонент	Показатель повторяемости σ <sub>rm</sub>	Коэффициент Стьюдента расчетный t <sub>m</sub>	Коэффициент Стьюдента табличный <i>t<sub>табл</sub></i>	Показатель воспроизводи- мости σ <sub><i>Rm</i></sub> ,	Показатель правильности $\Delta_{c.B m} =  \Delta_{c.H m} $	Показатель точности ±∆,
H <sub>2</sub> O	0,03	1,63	4,30	0,07	0,03	0,14
H <sub>2</sub> S	0,25	4,22	4,30	0,09	0,04	0,18





достигает 6 мес (рис. 5). При этом определение сероводорода характеризуется пределом обнаружения на уровне ПДК рабочих зон. Относительная погрешность результатов определения не превышает 0,03. Оценена стабильность разработанных сенсорных элементов, которая в соответствии с проведенными экспериментальными исследованиями составляет не менее 6 мес.

Наличие в фосфатных системах, содержащих висмут, молибден и германий, большого числа гетерополисоединений, образующихся при взаимодействии с молибденфосфорной кислотой, открывает возможности для создания на одной и той же подложке большого числа рецепторных слоев, селективных по отношению к другим компонентам воздушной среды, и созданию, таким образом, малогабаритных, автономных автоматизированных устройств, работающих по типу "электронный нос" или "электронный язык".

#### Список литературы

1. **Кутвицкий В. А., Маслов Л. П., Сорокина О. В.** и др. Датчик влажности и способ его изготовления: пат. № 2365908 RU. Дата публикации 28 февраля 2008.

2. Кутвицкий В. А., Маслов Л. П., Васильева М. А., Толмачев В. А. Синтез и оценка однородности многокомпонентных висмутатных оксидных стекол в системе  $Bi_2O_3$ — $MoO_3$ —  $GeO_2$ — $B_2O_3$  // Вестник МИТХТ. 2012. С. 77—79.

3. **Козик А. В.** Разработка способов люминесцентного анализа смесей сложных оксидов со структурой силленита и эвлетина: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 23 с.

4. **Мохаммед Х. Д.** Гетерогенные висмутсодержащие системы и их использование в качестве химических сенсоров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2001. 24 с.

5. Мохаммед Х. Д., Кутвицкий В. А., Гольдштрах М.А., Маслов Л. П., Сорокина О. В., Исхакова Л. Д. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров // Микросистемная техника. 2001. № 12. С. 6–9.

## УДК 53.06:661.55

**Д. А. Абдуллаев**, мл. науч. сотр., **А. А. Зайцев**, канд. физ.-мат. наук, доц., **Е. А. Кельм**, ст. науч. сотр., Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, e-mail:daniil0309@gmail.com

# СЕЛЕКТИВНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОКСИДА КРЕМНИЯ

Поступила в редакцию 23.09.2013

Представлены результаты серии экспериментов по определению параметров селективного плазмохимического травления нитрида кремния относительно оксида кремния.

**Ключевые слова:** плазмохимическое травление (ПХТ), селективное травление, нитрид кремния, оксид кремния, пассивационные слои, интегральная микросхема (ИМС)

## D. A. Abdullaev, A. A. Zaitsev, E. A. Kelm

# SELECTIVE PLASMOCHEMICAL ETCHING OF SILICON NITRIDE TO SILICON OXIDE

In operation results of a series of experiments on determination of parameters of selective plasmochemical etching of silicon nitride to silicon oxide.

Keywords: plasmochemical etching (PCE), selective etching, silicon nitride, silicon oxide, passivation layers, integrated microcircuit (IMC)

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014 -

## Введение

На сегодняшний день сложно переоценить важность электронных устройств в деятельности человека. В связи с этим растут требования к надежности электронных устройств. Одним из важнейших элементов вычислительной системы являются интегральные микросхемы (ИМС), проведение анализа отказов которых является наиболее важной и сложной задачей.

Одним из методов проведения анализа отказов микросхем является послойное препарирование и дальнейшее изучение их технологических слоев в целях локализации неисправности и определения причины ее появления. ИМС, выполненные по современной технологии, имеют многослойное строение, в основе которого находятся транзисторные структуры, а далее идет чередование слоев металлизации и межслойной изоляции [1]. Для защиты функциональных слоев ИМС от окружающей среды проводят пассивирование ее поверхности с образованием слоев оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) и нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [2]. При послойном препарировании ИМС удаление пассивационных слоев вызывает ряд трудностей с планаризацией поверхности. Поэтому эффективнее проводить травление пассивационных слоев в три этапа: селективное удаление нитрида кремния относительно оксида кремния, планаризация оксидного пассивационного слоя и последующее его удаление [3]. В связи с этим был проведен ряд экспериментов по нахождению оптимальных параметров селективного плазмохимического травления нитрида кремния относительно оксида кремния.

## Оборудование

Экспериментальные исследования проводили на установках реактивно-ионного плазменного травления PlasmaLab 100 Oxford Instruments и эллипсометре SE 850 SENTECH Instruments GmbH. Система травления PlasmaLab 100 состоит из трех камер: одной загрузочной и двух реакционных (для травления металлов в одной и диэлектриков и полупроводников в другой). Система откачки включает турбомолекулярный насос, позволяющий обеспечить вакуум до  $10^{-6}$  Торр. Установка оснащена источниками высокой частоты и генераторами индуктивно связанной плазмы. В системе предусмотрена возможность нагрева образца до 400 °С в камере для травления металлов и до 80 °С в камере для травления диэлектриков. Для каждой из камер существует свой набор рабочих газов. Эллипсометр *SE 850* способен проводить измерение параметров одно- и многослойных пленок в диапазоне длин волн 280...2300 нм. Данный прибор работает в расширенном спектре, т. е. ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях, и помимо измерения толщины пленок определяет их показатель преломления и плотность.

## Экспериментальные исследования и их результаты

Серию экспериментов по нахождению оптимального рецепта селективного удаления нитрида кремния относительно оксида кремния проводили на тестовых пластинах. В качестве тестовых пластин были взяты две кремниевые подложки с покрытиями из нитрида кремния толщиной 180 нм и оксида кремния толщиной 140 нм. Эти пластины были расколоты на фрагменты для увеличения числа образцов.

Состав газовой смеси процесса селективного травления нитрида кремния относительно оксида кремния был взят из источника [2], но для используемой нами системы плазмохимического травления (ПХТ) пришлось проводить подбор оптимальных значений давления в реакционной камере, мощности ВЧ генератора и состава травящей смеси газов.

Состав газовой смеси для селективного травления нитрида кремния основан на тетрафторметане (CF<sub>4</sub>) и аргоне (Ar), однако в том же источнике было сказано, что добавка трифторметана (CHF<sub>3</sub>) может привести к уменьшению скорости травления оксида кремния, что в итоге должно привести к увеличению селективности травления. Соответственно, на первом этапе эксперимента определяли зависимость селективности травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> относительно SiO<sub>2</sub> от добавки CHF<sub>3</sub> в травящую смесь газов (табл. 1, рис. 1).

Как видно из полученной зависимости, при добавлении трифторметана к травящей смеси газов скорость травления оксида кремния уменьшается, но скорость удаления нитрида кремния падает еще

Таблица 1

Зависимость показателя селективности травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> относительно SiO<sub>2</sub> от добавки CHF<sub>3</sub> в травящую смесь газов

СF <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /мин	СНF <sub>3</sub> , см <sup>3</sup> /мин	Аг, см <sup>3</sup> /мин	Ско- рость травле- ния Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , нм/мин	Ско- рость травле- ния SiO <sub>2</sub> , нм/мин	Показа- тель селек- тивнос- ти S
25	0	50	110,6	47	2,35
20	5	50	94,8	41,25	2,3
15	10	50	89,78	39,02	2,3
10	15	50	88,16	38,59	2,29
5	20	50	79,4	35,44	2,26

сильнее. Это связано с тем, что на поверхности образцов происходит полимеризация продуктов реакции, замедляющих скорость травления материалов. Таким образом, это приводит к уменьшению параметра селективности травления  $Si_3N_4$  относительно  $SiO_2$ .

После изменения состава травящей смеси газов была проведена серия экспериментов по измерению селективности травления нитрида кремния относительно оксида кремния от давления в процессорной камере.

Из представленных в табл. 2 результатов эксперимента можно сделать вывод, что при давлении 20 мТорр в реакционной камере наблюдается наибольшая селективность травления нитрида кремния относительно оксида кремния.

Далее была проведена серия экспериментов по нахождению зависимости селективности травления нитрида кремния относительно оксида кремния от мощности ВЧ генератора (табл. 3).

Из результатов эксперимента, представленных в табл. 3, можно сделать вывод, что при мощности ВЧ генератора в 50 Вт наблюдается наибольшая селективность процесса травления. Это связано с тем, что при уменьшении мощности генератора основной вклад в процесс удаления материала вносит химическая реакция, а не физическое распыление образца.

Таблица 2

Зависимость селективности травления  $Si_3N_4$  относительно  $SiO_2$  от давления в камере

Давление в камере, мТорр	Скорость травления Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , нм/мин	Скорость травления SiO <sub>2</sub> , нм/мин	Показатель селективности S
10	110,6	47	2,35
20	168,27	60	2,8
40	223,47	119,47	1,87

Таблица 3

Зависимость селективности травления  $Si_3N_4$  относительно  $SiO_2$  от мощности ВЧ генератора

Мощность ВЧ генера- тора, Вт	Скорость травления $Si_3N_4$ , нм/мин	Скорость травления SiO <sub>2</sub> , нм/мин	Показатель селективнос- ти S
50	57,73	16,93	3,41
100	117,3	43,07	2,71
150	168,27	60	2,8
290	213,49	88,22	2,42



Зависимость показателя селективности травления (S) Si $_3N_4$  относительно SiO $_2$  от добавки CHF $_3$ 

На основе проведенных экспериментов были выбраны оптимальные параметры процесса с наибольшей селективностью травления нитрида кремния относительно оксида кремния:

- используемые газы и их расход: CF<sub>4</sub>/Ar, 25/50 см<sup>3</sup>/мин;
- давление в реакционной камере 20 мТорр;
- мощность ВЧ генератора 50 Вт.

Скорость травления нитрида кремния при данных параметрах составляет примерно 60 нм/мин при показателе селективности травления, равном 3,4.

### Заключение

При удалении пассивационных слоев ИМС для получения высокопланаризованной поверхности необходимо селективно удалить нитрид кремния относительно оксида кремния. Проведенные экспериментальные исследования показали, что наибольший показатель селективности травления достигается при минимальной мощности ВЧ генератора 50 Вт, давлении в реакционной камере 20 мТорр и использовании смеси травящих газов CF<sub>4</sub>/Ar.

#### Список литературы

1. **Bakshi U. A., Godse A. P.** Linear Integrated Circuits. Pune: Technical Pablications, 2010. 876 p.

2. **Beck F.** Integrated circuit failure analysis: A guide to preparation techniques. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1998. 174 p.

3. Абдуллаев Д. А., Зайцев А. А., Кельм Е. А., Милованов Р. А. Ионно-лучевое травление, как промежуточная стадия при удалении пассивирующих слоев микросхем в рамках технологии анализа отказов // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 11. С. 35–39.

А. Ф. Белянин<sup>1</sup>, д-р техн. наук, проф., зав. лаб., М. И. Самойлович<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., В. В. Борисов<sup>2</sup>, ведущий программист, С. А. Евлашин<sup>2</sup>, аспирант <sup>1</sup> Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", Москва, E-mail: belyanin@technomash.ru; samoylovich@technomash.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

## ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Поступила в редакцию 06.09.2013 г.

Рассмотрены условия формирования многофазных углеродных пленок методом тлеющего разряда. Изучены состав и строение пленок углеродных материалов методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии. Измерены вольт-амперные характеристики автоэмиссионных катодов на основе многофазных углеродных пленок.

**Ключевые слова:** углеродные пленки, автоэмиссионные катоды, электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская дифрактометрия

A. F. Belyanin, M. I. Samoilovich, V. V. Borisov, S. A. Evlashin

## STUDY OF MULTIPHASE CARBON FILMS OF FIELD EMISSION CATHODES ELECTRON MICROSCOPY, RAMAN SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION METHODS

The conditions of formation of multiphase carbon films by the method of glow discharge are considered. The structure of carbon materials studied with electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction methods. The current-voltage characteristics of field emission cathodes based on multi-phase carbon films examined.

Keywords: carbon films, field emission cathodes, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffractometry

## Введение

Различные кристаллические (графит, алмаз и др.) и некристаллические упорядоченные (графен, фуллерен и др.) фазы углерода, имеющие уникальные физико-химические свойства, представляют практический интерес. Среди различных областей применения перспективно использование углеродных материалов в виде пленок в автоэмиссионных катодах [1-3]. Наличие автоэмиссии означает снижение до 1...10 В/мкм напряженности электрического поля, требуемого для возникновения полевой эмиссии электронов. Пленки углеродных материалов, как правило, многофазны и содержат кристаллические и рентгеноаморфную фазы [4, 5]. В настоящее время применяют различные методы тонкопленочной технологии для формирования пленок углеродных материалов [4-6], в целях использования их при изготовлении автоэмиссионных катодов [7-9].

Цель работы — изучение взаимосвязи строения углеродных пленок и эмиссионных свойств слоистых автоэмиссионных катодов на их основе.

## Получение пленок

Углеродные пленки получали из газовой фазы методом тлеющего разряда с использованием специально разработанного оборудования [5]. Применяли подложки из монокристаллического кремния Si{110} марки КДБ-10 размером 5×18×0,5 мм (шероховатость поверхности  $R_z < 0,04$  мкм). Предварительно, перед получением пленок, на подложке создавали (сеяли) затравочные центры. Использовали различные методы посева. В одном случае при температуре 750 °С бомбардировкой ионами H<sup>+</sup> и C<sub>x</sub>H<sup>+</sup><sub>y</sub> [ВЧ-разряд (13,56 МГц, 40 Вт), 20 мин], образовывавшимися в СВЧ плазме (H<sub>2</sub>+ 8...10 об. % CH<sub>4</sub>, давление ~6,6 · 10<sup>3</sup> Па), создавали центры нуклеации. В других случаях затравочные частицы

в виде наноалмазов размером 5...7 нм наносили на подложку из водного (0,1 %-ного) коллоидного раствора, распылением при атмосферном давлении на воздухе в камере ультразвукового аэрозольного генератора.

Пленки формировались при следующих параметрах тлеющего разряда: рабочий газ — 1,5...4 об. %  $CH_4 + H_2$ ; давление газа — >10<sup>4</sup> Па; мощность разряда — 2000...5000 Вт; температура подложки — 530...1030 °С. Предварительно, перед запуском основного процесса формирования пленок, подложки с нанесенными затравочными частицами обрабатывали в  $H_2$ -плазме. Подложки размещали на водоохлаждаемом подложкодержателе из молибдена (Мо), который служил анодом для плазменного реактора, и были удалены от катода из Мо на расстояние ~3 см. Все плазменные процессы проводили на постоянном токе.

## Методика исследования

Растровую электронную микроскопию (РЭМ). спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света и рентгеновскую дифрактометрию применяли для изучения состава и строения углеродных пленок. Строение поверхностей формирования и поперечного сечения углеродных пленок исследовали с использованием РЭМ Carl Zeiss Supra 40-30-87 и Carl Zeiss Leo 1430 VP. Наличие и параметры кристаллических фаз устанавливали с использованием рентгеновских дифрактометров Rigaku Smartlab и D/MAX = 2500/PC(Cu Rigaku  $k\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,154178$  нм, графитовый монохроматор, значение шага 0,01°, непрерывный режим 1°/мин). Спектры КР регистрировали с использованием лазерного (линия 632,8 нм Не-Ne-лазера) микрорамановского спектрометра LabRam HR800 (HORIBA Jobin-Yvon).

Вольт-амперные характеристики получали с использованием источника стабилизированного постоянного тока *SPELLMAN SL*30 и различных импульсных источников, работающих в режиме как стабилизации тока, так и стабилизации напряжения. Измерение эмиссионных характеристик автоэмиссионных катодов проводили в диодной ячейке при давлении  $10^{-3}...10^{-5}$  Па. В импульсном режиме скважность была равна 200, длительность — 100 мкс. Зазор между автоэмиссионным катодом и анодом — цилиндром из коррозионно-стойкой стали (диаметр 3,2 мм или 1 мм, высота 2 мм) составлял 130 мкм.

## Строение углеродных пленок

Рентгеновская дифрактометрия показала, что синтезированные пленки представляют собой смесь рентгеноаморфных и кристаллических (в виде кристаллитов) фаз углерода: α-графит (гексагональная сингония: пространственная группа *P*6<sub>3</sub>/*mmc*); ал-



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (Си  $k\alpha$  излучение) МУП, полученных на подложках из Si{110} методом тлеющего разряда при осаждении в течение 20 мин (1) и 60 мин (2)

маз (кубическая сингония, Fd3m); чаоит (гексагональная сингония); α-SiC (гексагональная сингония,  $P6_3mc$ ) и карбин (гексагональная сингония) (рис. 1). Концентрация графитовой фазы в многофазных углеродных пленках (МУП) > 50 об. %, остальных фаз — по ~1...5 об. %. Параметры решетки графита в синтезированных МУП составляют a = 0,2496 нм, c = 0,6725 нм и близки к теоретическим (a = 0,2461 нм, c = 0,6708 нм), а размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, L) кристаллических фаз графита, чаоита и SiC равен 9,0...9,5 нм. Размер кристаллитов определяли по уширению В дифракционных максимумов на рентгеновских дифрактограммах отражений *hkl*:  $L = k\lambda/B\cos\theta_{hkl}$ , где k константа, зависящая от способа определения интенсивности рефлекса;  $\theta_{hkl}$  — угол дифракции отражения (hkl), по которому проводится измерение.

МУП, полученные тлеющим разрядом, состоят в основном из изогнутых пластин графита (пластинчатые формы кристаллитов графита или уплощенные кристаллиты графита). Такие пластины в литературе зачастую называют углеродными наностенками (carbon nanowalls), они имеют высоту 5...10 нм, независимо от наличия или отсутствия затравочных частиц (рис. 2). Декорирование поверхности указанных пластин молибденом (магнетронное распыление, толщина пленки из Мо 2...3 нм и отжиг при 600 °С) выявила ступенчатый характер поверхности пластин с расположением ступеней под углом ~120°, что характерно для послойного роста графитовой фазы (рис. 2, б). Высота пластин МУП в основном зависит от продолжительности синтеза (полученные пленки имели толщину 0,2...10 мкм при скорости осаждения ~6 мкм/ч). За толщину МУП принимается расстояние от основания графитовых пластин, контактирующих с подложкой, до их верхнего края (рис. 2, в). При некоторых условиях синтеза помимо графитовых



**Рис. 2. Строение (РЭМ) поверхностей МУП, сформированных на подложках из Si{110} методом тлеющего разряда:** *a*, *г* – вид сверху; *б* – боковая поверхность отдельной пластины с нанесенной пленкой Мо; *в* – поперечный скол пленки, наклон образца 45° (*1* – скол подложки из Si; *2* – скол МУП; *3* – поверхность МУП). Справа на рис. *a*, *в* – увеличенные фрагменты

пластин формировались наностержни (усы) и равноссные частицы размером 40...50 нм (рис. 2, *г*).

Пластины МУП. представленные кристаллитами графита пластинчатой морфологии, состоят из нескольких слоев графеновой фазы, число которых уменьшается к краям пластин, не контактирующим с подложкой (рис. 2, б). Слои в кристаллите располагаются относительно друг друга, образуя гексагональную решетку (укладка ... АВ...). Строение МУП зависит от параметров процесса формирования и конструктивных особенностей использованного оборудования [7, 9, 10] и не менялось при использовании подложек из различных материалов и морфологии их поверхности — Si, металлы (Ni, Ti), трехмерные структуры на основе решетчатых упаковок наносфер рентгеноаморфного кремнезема [10]). Наличие в процессе синтеза МУП атомарных углерода и водорода, необходимых для осаждения и травления различных форм углерода, дает возможность формирования графитовых пластин при относительно низких температурах подложки, равных 530...1030 °С (температура графитации ~2500 °C).

Рентгеновская дифрактометрия не чувствительна к фазам с L < 1 нм, которые сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов. Поэтому помимо рентгенофазового анализа проводили исследование синтезированных веществ спектроскопией КР. Спектры КР МУП сравнивали со спектрами высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки УПВ-1Т. На спектрах КР, полученных от ВОПГ, наблюдается один максимум (*G*-пик) при 1586,9 см<sup>-1</sup> (полуширина пика — ширина на половине высоты)  $\Delta v_{1/2} = 20,1 \text{ см}^{-1}$ ) и пики на частотах 2334,6; 2468,6; 2695,1 (интенсивный 2D-пик,  $\Delta v_{1/2} = 41,1 \text{ см}^{-1}$ ) и 3249,3 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривая *I*). *G*-пик — характеристика упорядоченного графита (колебания пар атомов углерода с *sp*<sup>2</sup>-гибридизацией связей). На спектре КР образца графита, полученного отделением скотчем от ВОПГ, наблюдалось размытие *G*-пика при 1583,1 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 26,2 \text{ см}^{-1}$ ), появление слабого *D*-пика при 1342,2 см<sup>-1</sup>, а также изменение формы и смещение максимума в сторону меньших частот 2*D*-пика при 2683,5 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 27,9 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3, кривая *2*).

Форма и интенсивность 2D-пиков различны для графита, полученного различными методами (рис. 3). Поликристаллитное строение приводит к уширению G-пика и появлению D-пика, значение которого пропорционально уровню разупорядочения графита и связано с *sp*<sup>3</sup>-гибридизацией углерода. Спектры КР МУП показали наличие интенсивных *D* и *G*-пиков, которые расположены на частотах ~1333,2 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 44,4$  см<sup>-1</sup>) и ~1583,6 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 41,2$  см<sup>-1</sup>) (рис. 3, кривая *3*). 2*D*-пик МУП при 2663,9 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 63,1$  см<sup>-1</sup>), в отличие от 2*D*-пика ВОПГ симметричен. На спектре КР МУП также появляются пики при 871,2; 1156,1 (Т-пик, относящийся непосредственно к sp<sup>3</sup>-атомам углерода) и при 2916,9 см<sup>-1</sup>. Облучение ВОПГ низкоэнергетическими ионами Ar с энергией ~0,6 кэВ приводило к формированию на их поверхности разупорядоченного слоя (рис. 4).

Интенсивность пиков на спектрах КР МУП, сформированных при одинаковых параметрах процесса, зависит от конструкции разрядного устройства [5, 9]. Пленки, сформированные с использованием 30-электродного разрядного устройства, характеризуются соотношением интенсивностей *D*- и *G*-пиков  $I_D/I_G > 1$ , а 6-электродного разрядного устройства — соотношением  $I_D/I_G < 1$ . Размер кристаллитов, рассчитанный по соотношению интенсивностей  $I_D/I_G$  пиков на спектрах КР в соответствии с формулой  $L = C(I_D/I_G)^{-1}$ , где C коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света (для  $\lambda = 632,8$  нм C = 4,4), равен от 2,2 до 13,8 нм для образцов с соотношением  $I_D/I_G$  от 2,03 до 0,32. Для пленок, полученных методом тлеющего разряда, имеющих  $I_D/I_G$ , равное 1,21...2,03, L = 2,2...3,6 нм), а при  $I_D/I_G = 0,32...0,43$ L = 10,7...13,8 нм. Рассчитанные по спектрам КР размеры кристаллитов близки к результатам расчета по рентгеновским дифрактограммам [5].

Нагревание приводит к окислению МУП, при этом различные фазы (аморфная фаза, сажа, графит, алмаз и другие) окисляются при разных температурах. Был проведен отжиг на воздухе образцов в течение 1 ч при температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °С (рис. 5). Температура отжига ≥700 °С приводит к интенсивному окислению МУП, при этом пленка теряет сплошность. Спектры КР от МУП, сформированных на подложках из Si и отожженных при температурах ≥700 °С, содержат характерные для кремния пики при 307,0,



Рис. 3. Спектры КР в области 100...3500 см<sup>-1</sup>, полученные от ВОПГ (1); пленки графита, отделенной скотчем от ВОПГ (2); МУП толщиной ~5 мкм, сформированной на подложке из Si{110} тлеющего разряда (3)



Рис. 4. Спектры КР пластины из ВОПГ, обработанной пучком ионов Ar (стрелкой показано направление картографирования)



Рис. 5. Спектры КР МУП, сформированных на подложках из Si методом тлеющего разряда и отожженных при различной температуре: 1 - 200 °C; 2 - 300 °C; 3 - 400 °C; 4 - 500 °C; 5 - 600 °C;

I = 200 C; 2 = 300 C; 3 = 400 C; 4 = 500 C; 5 = 600 C; 6 = 700 °C

524,8 (522), и 947,2 см<sup>-1</sup> (рис. 6 и рис. 5, кривая *6*), что показывает наличие открытых участков поверхности подложки из Si, находящихся между соседними пластинами МУП.

Спектр КР (рис. 6) образца, отожженного при температуре 800 °С, показывает размытые *D*- и *G*-пики (1311,6 и 1561,5 см<sup>-1</sup>), а также узкий (не интенсивный) пик алмаза при 1335,6 см<sup>-1</sup> ( $\Delta v_{1/2} = 6,7$  см<sup>-1</sup>). Сдвиг полосы до 1335,6 см<sup>-1</sup>



Рис. 6. Спектр КР (в области 100—3500 см<sup>-1</sup>), полученные от МУП толщиной ~5 мкм, сформированной на подложке из Si{110} методом тлеющего разряда и отожженной при 800 °С. На вставке фрагмент спектра КР в области частот (1100...1800 см<sup>-1</sup>)



Рис. 7. Строение (РЭМ) пластин МУП автокатодов до (*a*) и после ( $\delta$ ) автоэмиссионных ресурсных испытаний (J = 0,5 A/см<sup>2</sup>) с декорированием поверхности автокатолов пленкой Мо

(по сравнению с 1332,0 см<sup>-1</sup> для монокристаллов алмаза) связан с внутренним напряжением частиц алмаза в МУП.

## Автоэмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на основе МУП

Автоэмиссионные испытания проводили на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость. Электрический ток течет от подложки из Si, вдоль пластин МУП, через вакуумный зазор на противоположный электрод — анод (металлическую пластину в виде цилиндра или люминесцентный экран — стекло/InSnO<sub>v</sub>/люминофор). В начале ресурсных испытаниий порог автоэмиссии от структур Si/МУП был равен 3,5 В/мкм, а в конце уже — 5,9 В/мкм. До начала и в процессе испытаний с образца снимали вольт-амперные характеристики и рентгеновские дифрактограммы. Во время часовых ресурсных испытаний в результате переноса электрических зарядов наблюдалось старение свойств автокатода: на плотностях тока J = 0.5 A/см<sup>2</sup> (J = I/S, где I — ток, S площадь анода) — старение 20 В/ч (заряд 0,74 Кл);

при 1  $A/cm^2$  — старение 9,8 B/ч (1,48 Kл); при 1,5  $A/cm^2$  — старение 4,8 B/ч (2,22 Kл). Изменения интенсивностей пиков на рентгеновских дифрактограммах после одного часа ресурсных испытаний при плотности тока 0,5  $A/cm^2$  показало неизменность пика (111) кристаллитов алмаза, интенсивность пика (0002) графита уменьшилась на ~40 %, пик (2022) карбина при брегговском угле  $2\theta = 32,96^\circ$  исчез полностью [9].

Исчезновение ступенчатости поверхности пластин МУП, наблюдаемое с помощью электронной микроскопии, связано с ее катодным распылением во время испытаний, при которых поверхность графитовых пластин сглаживается за счет одновременно протекающих процессов распыления и осаждения углерода (рис. 7). Воздействие бомбардировки поверхности заряженными частицами также приводит и к структурным изменениям углеродных фаз (см. рис. 4). Можно полагать, что уже через несколько минут после начала ресурсных испытаний кристаллическая фаза карбина (L > 1 нм) в результате изменения формы и размеров углеродных цепочек (L < 1 нм) пе-

реходит в рентгеноаморфное состояние. Кристаллическая фаза алмаза при этом не подвержена аморфизации. На спектрах КР установлено падение интенсивности *T*-пика при ~1140...1160 см<sup>-1</sup>.

Результаты воздействия отжига на воздухе в течение 1 ч на состав и строение МУП, определяющих вольт-амперные характеристики катодов, показаны на рис. 8. При испытании катода, отожженного при 800 °С, на максимальном для использованного источника напряжении, равного 2000 В, автоэмиссии не наблюдалось. Судя по морфологии (рис. 9) на поверхности Si осталась только небольшая часть недоокисленных графитовых деформированных пластин. В остальном имеем поликристаллический алмаз, автоэмиссию которого можно получать при полях > 30 В/мкм.

## Заключение

Рассмотрены условия получения и результаты анализа строения многофазных углеродных пленок, сформированных на подложках из Si методом тлеющего разряда. Полученные МУП, состоящие из кристаллических (в виде кристаллитов) и рент-



Рис. 8. Вольт-амперные характеристики МУП, сформированных на подложках из Si и отожженных на воздухе. Диапазон измерений тока:

*а* — до 1 мА; *б* — до 0, 016 мА. Температура отжига: *1* — неото-женный образец; *2* — 300 °С; *3* — 400 °С; *4* — 500 °С; *5* — 600 °С;  $6 - 700 \,^{\circ}\mathrm{C}$ 

геноаморфных фаз, исследованы методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. Варьируя условия синтеза можно менять фазовый состав и строение фаз углеродных пленок, оцениваемых по рентгеновским дифрактограммам и спектрам КР. Использование спектроскопии КР при работе с рентгеноаморфными углеродными пленками позволяет контролировать функциональные свойства материала, определяющие эксплуатационные характеристики автоэмиссионных катодов. Возможность

Si{110} методом тлеющего разряда и отожженных на воздухе в течение 1 ч при температуре:  $a - 700 \ ^{\circ}\text{C}; \ \delta - 800 \ ^{\circ}\text{C}$ 

изменения концентрации фаз, составляющих углеродную пленку, связана с тем, что при формировании пленок плазменными методами имеет место покластерное их формирование (в отличие от поатомарного роста монокристаллов).

В качестве плоских ненакаливаемых катодов использовали слоистые структуры Si/МУП. Исследованы состав и строение углеродных пленок автокатодов, а также их автоэмиссионные характеристики. Показана взаимосвязь условий формирования (синтез и отжиг) с характеристиками автоэмиссионных катодов, изготовленных на основе структуры Si/МУП. Пластинчатые МУП с преимущественным ориентированием пластин перпендикулярно подложке пригодны для использования в качестве ненакаливаемых катодов с высокой воспроизводимостью параметров и низким барьером эмиссии с поверхности катодов.

#### Список литературы

1. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z. et al. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. P. 344.

2. Tzeng Y., Chen C.-L., Chen Y.-Y., Liu C.-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // Diamond Relat Mater. 2010. V. 19 (2-3). P. 201-204.

3. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a threedimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device. // Carbon. 2010. V. 48. P. 4483-4488.

4. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов. Часть 1, 2 // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 7. C. 21-34. № 8. C. 14-25.

5. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Пащенко П. В., Борисов В. В., Дзбановский Н. Н., Тимофеев М. А., Дворкин В. В., Пилевский А. А., Евлашин С. А. Получение и строение поликластерных пленок алмаза и алмазоподобных углеродных пленок // Наноинженерия. 2013. № 7. C. 16-26.

б. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Багдасарян А. С. Наноструктурные углеродные материалы в тонкопленочной технологии // Инженерная физика. 2004. № 1. C. 33-39.

7. Белянин А. Ф., Ламский А. Н., Тимофеев М. А., Пащенко П. В. Ненакаливаемые катоды на основе наноструктурированных слоистых структур // Наноинженерия. 2013. № 2. C. 16-23.

> 8. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д., Пащенко П. В., Тимофеев М. А., Ковальский К. А., Клещева С. М., Борисов В. В., Петухов К. Ю. Слоистые ненакаливаемые катоды Нано- и микросистемная техника. 2005. № 8. C. 39-47.

> 9. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Борисов В. В. Исследование строения алмазоподобных углеродных пленок при ресурсных испытаниях автоэмиссионных катодов // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. 2013. № 1, 2. C. 108-111.

> 10. Belyanin A. F., Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Paschenko P. V. Application of ordered packings of silica nanospheres in cold cathodes // Physics, chemistry and application of nanostructures. Ed.: V. E. Borisenko et al. World Scientific Pres. 2005. P. 559-562.



## Моделирование и конструирование MHCT Modelling and of designing of MNST

УДК 621.315

**С. М. Афонин**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., доц., НИУ Московский институт электронной техники, e-mail: eduems@mail.ru

## РЕШЕНИЕ ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ЭЛЕКТРОМАГНИТОУПРУГОСТИ ДЛЯ АКТЮАТОРОВ НАНО- И МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ

Поступила в редакцию 09.07.2013

Получена обобщенная структурно-параметрическая модель электромагнитоупругого актюатора нано- и микроперемещений на основе решения волнового уравнения. Из обобщенной структурно-параметрической модели электромагнитогоупругого актюатора определены передаточные функции и характеристическое частотное уравнение актюатора. Рассчитаны динамические характеристики электромагнитоупругого актюатора.

**Ключевые слова:** электромагнитоупругий актюатор нано- и микроперемещений, пьезоактюатор, деформация, волновое уравнение, структурно-параметрическая модель, характеристическое частотное уравнение

## S. M. Afonin

## DECISION WAVE EQUATION FOR ELECTROMAGNITTOELASTIC TASKS OF ACTUATORS FOR NANO- AND MICRODISPLACEMENT

Decision wave equations and structural-parametric model of electromagnittoelastic actuators are obtained, its transfer functions are bult. Effects of geometric and physical parameters of electromagnittoelastic actuators and external load on its dynamic characteristics are determined. For calculation of automatic control systems for nanometric movements with piezoactuators the transfer functions of piezoactuators are obtained.

**Keywords:** electromagnittoelastic actuators for nano- and microdisplacement, piezoactuator, deformation, decision wave equations, transfer functions

## Введение. Постановка задачи

Электромагнитоупругие актюаторы, работающие на основе пьезоэлектрического, пьезомагнитного, электрострикционного, магнитострикционного эффектов, используют в энергетике, микроэлектронике, адаптивной оптике, нанотехнологиях, в электронных, зондовых, атомно-силовых микроскопах [1—3]. Перспективным актюатором для нанои микроперемещений является пьезоактюатор из пьезокерамики марок ЦТС или РZT, имеющий высокую чувствительность порядка 10 нм/В, диапазон перемещения от нескольких нанометров до десятков микрометров, обеспечивающий высокую нагрузочную способность порядка 1000 Н [1—10]. В работах автора с использованием уравнений пьезоэффекта, матричных уравнений, волнового уравнения построена структурно-параметрическая модель многослойного пьезоактюатора нано- и микроперемещений при продольном и поперечном пьезоэффекте, проведены расчеты его статических и динамических характеристик [4—7].

Решение волнового уравнения с учетом соответствующего уравнения электромагнитоупругости, граничных условий на двух нагруженных рабочих поверхностях актюатора позволяет построить обобщенную структурно-параметрическую модель электромагнитоупругого актюатора. В данной работе на основе решения волнового уравнения для электромагнитоупругих актюаторов получена система уравнений, описывающая обобщенную структурно-параметрическую модель актюатора нано- и микроперемещений. Из обобщенной структурнопараметрической модели электромагнитоупругого актюатора определены передаточные функции актюатора. Полученные характеристики позволяют выбирать параметры электромагнитоупругого актюатора в зависимости от внешней нагрузки.

### Волновое уравнение и структурно-параметрическая модель пьезоактюатора

Уравнение электромагнитоупругости [3, 7] имеет вид

$$S_i = s_{ij}^{E, H, \Theta} T_j + d_{mi}^{H, \Theta} E_m + d_{mi}^{E, \Theta} H_m + \alpha_i^{E, H} d\Theta, (1)$$

где  $S_i$  — относительная деформация по оси *i*;  $s_{ij}^{E, H, \Theta}$  — упругая податливость при E = const, H = const,  $\Theta$  = const;  $T_j$  — механическое напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{H,\Theta}$  — пьезомодуль;  $E_m$  — напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{H,\Theta}$  — пьезомодуль;  $E_m$  — напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{H,\Theta}$  — пьезомодуль;  $E_m$  — напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{H,\Theta}$  — пьезомодуль;  $E_m$  — напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{H,\Theta}$  — пьезомодуль;  $E_m$  — напряжение по оси *j*;  $d_{mi}^{E,\Theta}$  — коэффициент магнитострикции;  $H_m$  — напряжение пость магнитного поля по оси *m*;  $\alpha_i^{E,H}$  — коэффициент теплового расширения;  $\Theta$  — температура; i, j = 1, 2, ..., 6; m = 1, 2, 3, причем в пьезокерамике ЦТС или РZT с учетом симметрии свойств [3] имеем пять упругих податливостей  $s_{11}^E, s_{12}^E, s_{13}^E, s_{33}^E, s_{55}^E$  и три пьезоэлектрических модуля  $d_{15}, d_{31}, d_{33}$ .

Для наглядности изучим решение задач пьезоупругости. Рассмотрим пьезоактюатор (рис. 1) при поперечном пьезоэффекте, представляющий собой пьезопластину толщиной  $\delta$  и высотой *h* с электродами, нанесенными на грани, перпендикулярные оси *3*, перемещение осуществляется по оси *1*. Площадь поперечного сечения пьезоактюатора равна *S*<sub>0</sub>. Обозначение координатных осей *1*, *2*, *3* принято в пьезотехнике и кристаллофизике [3]. Уравнение электроупругости для обратного поперечного пьезоэффекта при управлении пьезоактюатора по напряжению [2—7] имеет вид

$$S_1 = d_{31}E_3(t) + s_{11}^E T_1(x, t), \qquad (2)$$

где  $S_1 = \frac{\partial \xi(x, t)}{\partial x}$  — относительное смещение сече-

ния пьезопластины по оси I;  $\xi$  — смещение сечения пьезопластины по оси I;  $d_{31}$  — пьезомодуль при поперечном пьезоэффекте;  $E_3(t) = U(t)/\delta$  — напряженность электрического поля, где ось 3 совпадает с осью поляризации; U(t) — напряжение на электродах пластины;  $s_{11}^E$  — упругая податливость



Рис. 1. Пьезоактюатор при поперечном пьезоэффекте

по оси *1*;  $T_1$  — механическое напряжение по оси *1*;  $\delta$  — толшина пьезопластины.

Запишем уравнение сил, действующих на пластину:

$$T_1 S_0 = F + M \frac{\partial^2 \xi(x, t)}{\partial t^2}, \qquad (3)$$

где F — внешняя сила, приложенная к пластине; M — перемещаемая масса.

Для составления структурно-параметрической модели пьезоактюатора с управлением по напряжению решим совместно волновое уравнение, уравнение обратного поперечного пьезоэффекта и уравнения сил на гранях пьезоактюатора.

При расчете пьезоактюаторов используется волновое уравнение [6, 7], описывающее распространение волны в длинной линии с затуханием без искажений

$$\frac{1}{\left(c^{E}\right)^{2}}\frac{\partial^{2}\xi(x,t)}{\partial t^{2}} + \frac{2\alpha}{c^{E}}\frac{\partial\xi(x,t)}{\partial t} + \alpha^{2}\xi(x,t) = \frac{\partial^{2}\xi(x,t)}{\partial x^{2}},$$
(4)

где  $c^E$  — скорость звука в пьезоактюаторе при  $E = \text{const}; \alpha$  — коэффициент затухания, учитывающий затухание колебаний вследствие рассеивания энергии на тепловые потери при распространении волны.

С помощью преобразования Лапласа [8] исходная задача для уравнения с частными производными гиперболического типа — волнового уравнения (4) — сводится к более простой задаче для линейного обыкновенного дифференциального уравнения с параметром *p*, где *p* — оператор Лапласа.

Применим к волновому уравнению (4) преобразование Лапласа [8]:

$$\Xi(x, p) = L\{\xi(x, t)\} = \int_{0}^{\infty} \xi(x, t) \mathbf{e}^{-pt} dt, \qquad (5)$$

полагая начальные условия нулевыми, т. е.  $\xi(x, t)|_{t=0} = \frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t}\Big|_{t=0} = 0.$ 

В результате получим линейное обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка с параметром *р* в виде

$$\frac{d^2 \Xi(x,p)}{dx^2} - \left[\frac{1}{(c^E)^2}p^2 + \frac{2\alpha}{c^E}p + \alpha^2\right] \Xi(x,p) = 0, \quad (6)$$

решением которого будет функция

$$\Xi(x, p) = C \mathbf{e}^{-x\gamma} + B \mathbf{e}^{x\gamma}, \tag{7}$$

где  $\Xi(x, p)$  — преобразование Лапласа смещения сечения пьезопластины;  $\gamma = p/c^E + \alpha$ .

Постоянные С и В определим из граничных условий:

$$\Xi(0, p) = \Xi_1(p)$$
 при  $x = 0$ ,  
 $\Xi(h, p) = \Xi_2(p)$  при  $x = h$ .

Откуда  $C = (\Xi_1 \mathbf{e}^{h\gamma} - \Xi_2)/[2\mathrm{sh}(h\gamma)], B = (\Xi_1 \mathbf{e}^{-h\gamma} - \Xi_2)/[2\mathrm{sh}(h\gamma)].$ 

Тогда решение линейного обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка будет иметь следующий вид:

$$\Xi(x, p) = \{\Xi_1(p)\operatorname{sh}[(h-x)\gamma] + \Xi_2(p)\operatorname{sh}(x\gamma)\}/\operatorname{sh}(h\gamma).(8)$$

Уравнения для сил, действующих на гранях пьезопластины, будут

$$T_1(0, p)S_0 = F_1(p) + M_1 p^2 \Xi_1(p)$$
 при  $x = 0,$  (9)

$$T_1(h, p)S_0 = -F_2(p) + M_2 p^2 \Xi_2(p)$$
 при  $x = h$ ,

где соответствующие преобразования Лапласа механических напряжений  $T_1(0, p)$  и  $T_1(h, p)$  определяются из уравнения обратного пьезоэффекта. Следовательно, получаем систему уравнений для механических напряжений в пьезоактюаторе при x = 0 и x = h:

$$T_{1}(0, p) = \frac{1}{s_{11}^{E}} \frac{d\Xi(x, p)}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{d_{31}}{s_{11}^{E}} E_{3}(p),$$

$$T_{1}(h, p) = \frac{1}{s_{11}^{E}} \frac{d\Xi(x, p)}{dx} \Big|_{x=h} - \frac{d_{31}}{s_{11}^{E}} E_{3}(p).$$
(10)

Из системы (10) найдем следующую систему уравнений для структурно-параметрической модели пьезоактюатора при поперечном пьезоэффекте с управлением по напряжению:

$$\Xi_{1}(p) = [1/(M_{1}p^{2})]\{-F_{1}(p) + (1/\chi_{11}^{E})[d_{31}E_{3}(p) - [\gamma/\text{sh}(h\gamma)][\text{ch}(h\gamma)\Xi_{1}(p) - \Xi_{2}(p)]]\},$$

$$\Xi_{2}(p) = [1/(M_{2}p^{2})]\{-F_{2}(p) + (1/\chi_{11}^{E})[d_{31}E_{3}(p) - [\gamma/\text{sh}(h\gamma)][\text{ch}(h\gamma)\Xi_{2}(p) - \Xi_{1}(p)]]\}.$$
(11)

Причем  $\chi_{11}^E = s_{11}^E / S_0 = h / [m(c^E)^2]$ , где m — масса пьезоактюатора.

Системе уравнений (11) соответствует параметрическая структурная схема пьезоактюатора при поперечном пьезоэффекте с управлением по напряжению. Параметрическая структурная схема пьезоактюатора дополняется уравнением внешней цепи  $U(p) = U_0(p)/(RC_0p + 1)$ , где U(p),  $U_0(p)$  — соответственно преобразования Лапласа напряжения на обкладках пьезопластины и напряжения источника; R — сопротивление внешней цепи;  $C_0$  — статическая емкость пьезопластины.

Аналогично получаем систему уравнений для структурно-параметрической модели пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте с управлением по напряжению:

$$\Xi_1(p) = [1/(M_1p^2)] \{ -F_1(p) + (1/\chi_{33}^E) [d_{33}E_3(p) - [\gamma/\operatorname{sh}(\delta\gamma)] [\operatorname{ch}(\delta\gamma)\Xi_1(p) - \Xi_2(p)] ] \},$$

$$\Xi_2(p) = [1/(M_2p^2)] \{ -F_2(p) + (1/\chi_{33}^E) [d_{33}E_3(p) - [\gamma/\text{sh}(\delta\gamma)] [\text{ch}(\delta\gamma)\Xi_2(p) - \Xi_1(p)] ] \}.$$

Причем 
$$\chi_{33}^E = s_{33}^E / S_0 = \delta / [m(c^E)^2].$$

## Обобщенная структурно-параметрическая модель электромагнитоупругого актюатора

Следовательно, с учетом обобщенного уравнения электромагнитоупругости (1) получаем следующую систему уравнений, описывающую обобщен-

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014 –



Рис. 2. Обобщенная параметрическая структурная схема электромагнитоупругого актюатора

ную структурно-параметрическую модель электромагнитоупругого актюатора в виде:

$$\Xi_{1}(p) = [1/(M_{1}p^{2})]\{-F_{1}(p) + (1/\chi_{ij}^{\Psi})[\nu_{mi}\Psi_{m}(p) - [\gamma/\text{sh}(l\gamma)][\text{ch}(l\gamma)\Xi_{1}(p) - \Xi_{2}(p)]]\},$$
  
$$\Xi_{2}(p) = [1/(M_{2}p^{2})]\{-F_{2}(p) + (1/\chi_{ij}^{\Psi})[\nu_{mi}\Psi_{m}(p) - [\gamma/\text{sh}(l\gamma)][\text{ch}(l\gamma)\Xi_{2}(p) - \Xi_{1}(p)]]\},$$
(12)

соответственно

$$v_{mi} = \begin{cases} d_{33}, d_{31}, d_{15} \\ g_{33}, g_{31}, g_{15} \\ d_{33}, d_{31}, d_{15} \end{cases} \quad \Psi_m = \begin{cases} E_3, E_1 \\ D_3, D_1 \\ H_3, H_1 \end{cases}$$
$$s_{ij}^{\Psi} = \begin{cases} s_{33}^E, s_{11}^E, s_{55}^E \\ s_{33}^B, s_{11}^D, s_{55}^E, \\ s_{33}^B, s_{11}^D, s_{55}^E, \end{cases} \quad c = \begin{cases} c^E \\ c^D, \gamma = \begin{cases} \gamma^E \\ \gamma^D, I = \begin{cases} \delta \\ h, \\ \phi \end{bmatrix} \end{cases}$$

где  $\Psi_m$  — параметр управления *E*, *D*, *H*; верхние индексы *E*, *D*, *H* соответствуют управлению по напряжению, току и напряженности магнитного поля; *E* — напряженность электрического поля; *D* — электрическая индукция; *H* — напряженность магнитного поля, причем  $\chi_{ij}^{\Psi} = s_{ij}^{\Psi}/S_0$ ; *l* — геометрический размер в направлении деформации, соот-

ветственно равный  $\delta$ , *h*, *b* — толщине, высоте или ширине актюатора;  $S_0$  — площадь поперечного сечения актюатора. Обозначения верхних индексов *E*, *D* и *H* для физических параметров актюаторов используются в пьезотехнике и кристаллофизике [3]. Системе уравнений (12) соответствует обобщенная параметрическая структурная схема электромагнитоупругого актюатора (рис. 2).

# Передаточные функции электромагнитоупругого актюатора

Обобщенная структурно-параметрическая модель электромагнитоупругого актюатора после алгебраических преобразований позволяет получить передаточные функции преобразователя как отношение преобразования Лапласа перемещения его грани к преобразованию Лапласа соответствующего входного параметра управления или к преобразованию Лапласа со-

ответствующей силы при нулевых начальных условиях. В результате совместного решения приведенных выше уравнений для преобразований Лапласа перемещений двух граней электромагнитоупругого актюатора получим

$$\Xi_1(p) = W_{11}(p)E_3(p) + W_{12}(p)F_1(p) + W_{13}(p)F_2(p),$$
  
$$\Xi_2(p) = W_{21}(p)E_3(p) + W_{22}(p)F_1(p) + W_{23}(p)F_2(p), (13)$$

где обобщенные передаточные функции электромагнитоупругого актюатора

$$\begin{split} W_{11}(p) &= \Xi_1(p)/\Psi_m(p) = v_{mi} [M_2 \chi_{ij}^{\Psi} p^2 + \gamma \text{th}(l\gamma/2)]/A_{ij}, \\ \chi_{ij}^{\Psi} &= s_{ij}^{\Psi}/S_0, \end{split}$$

$$A_{ij} = M_1 M_2 (\chi_{ij}^{\Psi})^2 p^4 + \{(M_1 + M_2)\chi_{ij}^{\Psi} / [c^{\Psi} \text{th}(l\gamma)]\} p^3 + \\ + [(M_1 + M_2)\chi_{ij}^{\Psi} \alpha / \text{th}(l\gamma) + 1 / (c^{\Psi})^2] p^2 + 2\alpha p / c^{\Psi} + \alpha^2;$$

$$W_{21}(p) = \Xi_2(p)/\Psi_m(p) = v_{ij}[M_1 \chi_{ij}^{\Psi} p^2 + \gamma \text{th}(l\gamma/2)]/A_{ij};$$

$$W_{12}(p) = \Xi_1(p)/F_1(p) = -\chi_{ij}^{\Psi} [M_2 \chi_{ij}^{\Psi} p^2 + \gamma/\text{th}(l\gamma)]/A_{ij};$$
$$W_{13}(p) = \Xi_1(p)/F_2(p) = W_{22}(p) = \Xi_2(p)/F_1(p) =$$
$$= [\chi_{ij}^{\Psi} \gamma/\text{sh}(\delta\gamma)]/A;$$

$$W_{23}(p) = \Xi_2(p)/F_2(p) = -\chi_{ij}^{\Psi} [M_1 \chi_{ij}^{\Psi} p^2 + \gamma/\text{th}(\delta \gamma)]/A.$$

Системе уравнений (13) соответствует обобщенная параметрическая структурная схема электромагнитоупругого актюатора (рис. 2).

Если одна из граней пьезоактюатора жестко закреплена при *x* = 0, тогда из (13) получаем

$$W_{21}(p) = \Xi_2(p)/E_3(p) =$$
  
=  $d_{33}\delta th(\delta\gamma)/[M_2\delta\chi^E_{33}th(\delta\gamma)p^2 + \delta p/c^E + \delta\alpha],$  (14)

$$W_{23}(p) = \Xi_2(p)/F_2(p) =$$
  
=  $-\delta \chi_{33}^E \operatorname{th}(\delta \gamma) / [M_2 \delta \chi_{33}^E \operatorname{th}(\delta \gamma) p^2 + \delta p / c^E + \delta \alpha].$  (15)

При работе пьезоактюатора имеем упругоинерционную нагрузку в виде упругого элемента (пружины, мембраны) и приведенной инерционной массы элемента нагрузки [6—10]. Если один торец пьезоактюатора жестко закреплен при x = 0, то с учетом уравнения (5) получаем

$$\Xi(x, p) = \frac{\Xi(p)\mathrm{sh}(x\gamma)}{\mathrm{sh}(l\gamma)}, \quad \frac{d\Xi(x, p)}{dx}\Big|_{x=l} = \frac{\Xi(p)\gamma}{\mathrm{th}(l\gamma)},$$
$$\gamma = \frac{p}{c^E} + \alpha.$$

Соответственно получаем следующее выражение для структурно-параметрической модели пьезоактюатора, армированного упругим элементом и закрепленного одним торцом, при продольном пьезоэффекте и упругоинерционной нагрузке:

$$\frac{\Xi(p)\gamma}{\operatorname{th}(l\gamma)} + \frac{\Xi(p)s_{33}^{E}Mp^{2}}{S_{0}} + \frac{\Xi(p)s_{33}^{E}(C_{a}+C_{e})}{S_{0}} = d_{33}E_{3}, \qquad (16)$$

где  $C_a$  — жесткость армирующего элемента;  $C_e$  — жесткость упругого элемента;  $M = M_2$  — масса на-грузки;  $l = \delta$  — геометрический размер в направлении деформации.

Выражению (16) соответствуют параметрическая структурная схема пьезоактюатора и передаточная функция пьезоактюатора в виде

$$W_{21}(p) = \frac{\Xi(p)}{E_3(p)} = \frac{d_{33}l}{\frac{Mp^2}{C_{c_{33}}^E} + \frac{l\gamma}{\operatorname{th}(l\gamma)} + \frac{(C_a + C_e)}{C_{c_{33}}^E}},$$
$$C_{c_{33}}^E = \frac{S_0}{s_{33}^E l} = \frac{1}{\chi_{33}^E l},$$

где  $C_{c_{33}}^E$  — жесткость пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте при E = const; m — масса пьезоактюатора. Передаточная функция пьезоактюатора, закрепленного одним торцом, при продоль-

ном пьезоэффекте и упругоинерционной нагрузке, имет вид

$$W(p) = \frac{\Xi(p)}{U_0(p)} \times \frac{d_{33}}{(RnC_0p+1) \left[\frac{Mp^2}{C_{c_{33}}^E} + l\gamma \operatorname{cth}(l\gamma) + \frac{(C_a + C_e)}{C_{c_{33}}^E}\right]}, \quad (17)$$

где  $U_0(p)$  — преобразование Лапласа напряжения источника питания; R — сопротивление согласующих цепей;  $C_0$  — емкость пьезопластины.

Используя аппроксимацию гиперболического котангенса двумя членами степенного ряда в выражении (17), получим следующее выражение для передаточной функции пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте для упругоинерционной нагрузки при  $M \gg m$ , где M и m — масса нагрузки и пьезоактюатора, в виде колебательного звена:

$$\begin{split} W(p) &= \frac{\Xi(p)}{U(p)} = \\ &= \frac{d_{33}}{[1 + (C_a + C_e) / C_{c_{33}}^E](T_t^2 p^2 + 2T_t \xi_t p + 1)}, \\ T_t &= \sqrt{M / (C_a + C_e + C_{c_{33}}^E)}, \\ \xi_t &= \alpha l^2 C_{c_{33}}^E / \left[ 3c^E \sqrt{M (C_a + C_e + C_{c_{33}}^E)} \right], \end{split}$$

где  $\Xi(p)$ , U(p) — преобразования Лапласа перемещения торца пьезоактюатора и напряжения на обкладках пьезопреобразователя;  $T_t$ ,  $\xi_t$  — постоянная времени и коэффициент затухания колебательного звена пьезоактюатора соответственно.

Из выражения (17) получаем при R = 0 частотную передаточную функцию пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте в виде

$$W_{21}(j\omega) = \frac{\Xi(j\omega)}{E_3(j\omega)} = \frac{d_{33}l}{\frac{M(j\omega)^2}{C_{c_{33}}^E} + \frac{j\omega l}{c^E} \operatorname{cth}\left(\frac{j\omega l}{c^E}\right) + \frac{C_a + C_e}{C_{c_{33}}^E}, \quad (18)$$

где  $\omega$  — круговая частота; j — мнимая единица. Аналогично получаем частотную передаточную функцию пьезоактюатора при поперечном пьезо-эффекте в виде

$$W_{21}(j\omega) = \frac{\Xi(j\omega)}{E_3(j\omega)} = \frac{d_{31}l}{\frac{M(j\omega)^2}{C_{c_{11}}^E} + \frac{j\omega l}{c^E} \operatorname{cth}\left(\frac{j\omega l}{c^E}\right) + \frac{C_a + C_e}{C_{c_{11}}^E}},$$
  
$$C_{c_{11}}^E = \frac{S_0}{s_{11}^E l} = \frac{1}{\chi_{11}^E l},$$
(19)

где  $C_{c_{11}}^E$  — жесткость пьезоактюатора при поперечном пьезоэффекте при E = const; l = h — геометрический размер в направлении деформации.

С учетом жесткости пьезоактюатора  $C_c^E = C_{c_{ii}}^E$ 

 $= \begin{cases} C_{c_{33}}^{E} \\ C_{c_{11}}^{E} \end{cases}$  найдем резонансную частоту пьезоактюа-

тора при  $\alpha = 0$ . Приравнивая знаменатель выражений (18) и (19) нулю, получаем характеристическое частотное уравнение

$$-\frac{M\omega^2}{C_c^E} + \frac{j\omega l}{c^E j tg\left(\frac{\omega l}{c^E}\right)} + \frac{C_a + C_e}{C_c^E} = 0.$$

После преобразований имеем уравнение

$$\frac{\omega l}{c^E} \operatorname{ctg}\left(\frac{\omega l}{c^E}\right) = \frac{M\omega^2}{C_c^E} - \frac{C_a + C_e}{C_c^E}.$$
 (20)

Введем следующие обозначения:  $k = \frac{\omega}{c^E}$  — час-

тотный коэффициент;  $a = \frac{C_a + C_e}{C_c^E}$  — приведенная суммарная жесткость упругого элемента нагрузки

к жесткости пьезоактюатора;  $b = \frac{M}{m}$  — приведенная масса нагрузки к массе пьезоактюатора. С учетом введенных обозначений получаем характеристическое уравнение в виде

$$\operatorname{ctg} kl = -\frac{a}{kl} + bkl. \tag{21}$$

При упругой нагрузке и M = 0 получаем b = 0 и уравнение

$$\operatorname{ctg} kl = -\frac{a}{kl}.$$
 (22)

При a = 0,2 имеем первые три корня уравнения  $k_1l = 1,69; k_2l = 4,76; k_3l = 7,88$ . Графическое решение уравнения (22) приведено на рис. 3. При наличии упругого элемента резонансная частота пьезоактюатора возрастает (рис. 3). На рис. 3 следующие обозначения функций:  $y_1 = \operatorname{ctg} kl, \quad y_2 = -\frac{a}{kl}, \quad y_3 = bkl, \quad y_4 = -\frac{a}{kl} + bkl.$ 

При инерционной нагрузке и  $C_a = C_e = 0$  получаем a = 0 и характеристическое уравнение следующего вида:

$$\operatorname{ctg} kl = bkl. \tag{23}$$



Рис. 3. Графическое решение характеристического частотного уравнения пьезоактюатора, где  $y_1 = \operatorname{ctg} kl$ ,  $y_2 = -\frac{a}{kl}$ ,  $y_3 = bkl$ ,  $y_4 = -\frac{a}{kl} + bkl$ 

При b = 0,5 получаем корни уравнения  $k_1 l = 1,08$ ;  $k_2 l = 3,64$ ;  $k_3 l = 6,58$ . Графическое решение характеристического уравнения (23) также приведено на рис. 3. При наличии инерционной нагрузки резонансная частота уменьшается.

Изменение резонансных частот при упругоинерционной нагрузке с параметрами a = 0,2 и b = 0,5также приведено на рис. 3.

При ненагруженном пьезоактюаторе с одним свободным торцом  $C_a = C_e = 0$  и M = 0 получаем a = 0 и b = 0 и характеристическое уравнение

$$\operatorname{ctg} kl = 0, \tag{24}$$

собственные значения которого  $k_i l = \frac{\pi(2i-1)}{2}$ , где *i* = 1, 2, .... Соответственно имеем следующие первые три корня характеристического уравнения (24):  $k_1 l = \pi/2 = 1,57$ ;  $k_2 l = 3\pi/2 = 4,71$ ;  $k_3 l = 5\pi/2 = 7,85$ . Графическое решение уравнения (24) приведено на рис. 3. Первая резонансная частота  $f_1 = c^E/(4l)$ .

Следовательно, при  $F(p) = (C_a + C_e)\Xi(p)$  получаем выражение для структурно-параметрической модели электромагнитоупругого актюатора, армированного упругим элементом и закрепленного одним торцом, при упругоинерционной нагрузке

$$\frac{\Xi(p)\gamma}{\operatorname{th}(\gamma l)} + \frac{\Xi(p)s_{ij}^{\Psi}Mp^{2}}{S_{0}} + \frac{\Xi(p)s_{ij}^{\Psi}(C_{a}+C_{e})}{S_{0}} = v_{mi}\Psi_{m}.(25)$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014 -



Рис. 4. Параметрическая структурная схема электромагнитоупругого актюатора, армированного упругим элементом и закрепленного одним торцом

Выражению (25) соответствует параметрическая структурная схема электромагнитоупругого актюатора, приведенная на рис. 4, и передаточная функция электромагнитоупругого актюатора в виде

$$W_{21}(p) = \frac{\Xi(p)}{\Psi_m(p)} = \frac{V_{mi}}{s_{ii}^{\Psi} M p^2 / S_0 + \gamma / \text{th}(\gamma l) + s_{ii}^{\Psi} (C_a + C_e) / S_0}.$$
 (26)

После преобразований получим передаточную функцию электромагнитоупругого актюатора в виде

$$W_{21}(p) = \frac{\Xi(p)}{\Psi_m(p)} = \frac{\frac{\nabla_{mi}l}{Mp^2}}{\frac{Mp^2}{C_{c_{ij}}^{\Psi}} + \frac{l\gamma}{th(l\gamma)} + \frac{(C_a + C_e)}{C_{c_{ij}}^{\Psi}}},$$
  
$$C_{c_{ij}}^{\Psi} = \frac{S_0}{s_{ij}^{\Psi}l} = \frac{1}{\chi_{ij}^{\Psi}l},$$
 (27)

где  $C_{c_{ij}}^{\Psi}$  — жесткость электромагнитоупругого ак-

тюатора при  $\Psi = \text{const.}$ 

Рассмотрим описание электромагнитоупругого актюатора для жестко закрепленной одной его грани при  $M \gg m$ , где M и m — масса нагрузки и электромагнитоупругого актюатора. Используя аппроксимацию гиперболического котангенса двумя членами степенного ряда, получаем при массе нагрузки, существенно превышающей массу актюатора, выражения

$$W_{21}(p) = \frac{\Xi(p)}{\Psi_m(p)} = \frac{\nu_{mi}l}{T_t^2 p^2 + 2T_t \xi_t p + 1}, \quad (28)$$
$$T_t = \sqrt{M/(C_a + C_e + C_{c_{ij}}^{\Psi})},$$
$$\xi_t = \alpha l^2 C_{c_{ij}}^{\Psi} / \left[ 3c^E \sqrt{M(C_a + C_e + C_{c_{ij}}^{\Psi})} \right],$$

где  $T_t$ ,  $\xi_t$  — постоянная времени и коэффициент затухания соответственно.

## Заключение

На основе решения волнового уравнения с учетом обобщенного уравнения электромагнитоупругости получена обобщенная структурно-параметрическая модель электромагнитоупругого актюатора нано- и микроперемещений.

Решение волнового уравнения позволяет описать динамические и статические свойства актюаторов с учетом физических параметров, внешней нагрузки и электрического сопротивления согласующих цепей. Полученные характеристики позволяют выбирать параметры актюатора в зависимости от внешней нагрузки.

Определены передаточные функции и характеристическое частотное уравнение электромагнитоупругого актюатора. Исследовано изменение резонансных частот актюатора при упругоинерционной нагрузке.

#### Список литературы

1. Акопьян В. А., Панич А. Е., Соловьев А. Н., Шевцов С. Н. Некоторые физико-механические проблемы пьезоэлектрических актюаторов и области их применения // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 10. С. 35—40.

2. **Партон В. З., Кудрявцев Б. А.** Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел. М.: Наука, 1988. 470 с.

3. Физическая акустика. Т. 1. Ч. А. Методы и приборы ультразвуковых исследований / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1966. 592 с.

4. Афонин С. М. Пьезопреобразователи для приводов микроперемещений // Приборы и системы управления. 1998. № 2. С. 41, 42.

5. Афонин С. М. Абсолютная устойчивость системы управления деформацией электроупругого преобразователя для нано- и микроперемещений // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 5. С. 25—32.

6. Афонин С. М. Исследование и расчет статических и динамических характеристик пьезоактюатора нано- и микроперемещений // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 3. С. 34—41.

7. Афонин С. М. Решение матричных уравнений в задачах электроупругости для многослойных актюаторов наноперемещений // Мехатроника, автоматизация, управление. 2010. № 8. С. 39—45.

8. Полянин А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: Физматлит. 2001. 576 с.

9. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 144 с.

10. **Borboni A.** Meso- to micro-actuatotors: a theoretical and practical approach. New York: CRC Press, 2008. 400 p.

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014 -

# Элементы MHCT *M*icroand nanosystem technique elements

УДК 621.3.049.77.002.5

В. П. Драгунов, д-р техн. наук, проф., e-mail: drag@adm.nstu.ru, В. Ю. Доржиев, аспирант, e-mail: b.dorzhiev@gmail.com, Новосибирский государственный технический университет

## ТРЕХЭЛЕКТРОДНАЯ ДВУХКОНДЕНСАТОРНАЯ МЭМС СО ВСТРОЕННЫМ ЗАРЯДОМ

Поступила в редакцию 07.08.2013

Представлен анализ особенностей функционирования трехэлектродной двухконденсаторной МЭМС со встроенным зарядом, преобразующей энергию механических колебаний в электрическую. Анализ проводился с учетом взаимного влияния электрических и механических сил. Получены аналитические выражения, позволяющие оценить предельные параметры и рассчитать основные характеристики системы при гармоническом и ступенчатом характере вынуждающей силы. Показано, что такие МЭМС при возбуждении низкочастотными колебаниями могут развивать удельную мощность порядка 10 мк Bm/cm<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** электростатический преобразователь энергии, встроенный заряд, извлечение энергии из окружающей среды, микромощный генератор

## V. P. Dragunov, V. Yu. Dorzhiev

## THREE-ELECTRODE TWO-CAPACITOR MEMS WITH BUILT-IN CHARGE

The analysis of the functioning of the three-electrode two-capacitor MEMS with built-in charge has been carried out. This MEMS converts the energy of mechanical vibrations into electrical energy. In this work the mutual influence of the electrical and mechanical forces has been taken into account. The analytical expressions have been derived which has allowed to estimate the maximum permissible parameters and calculate the basic characteristics of the harmonic and stage nature of the driving force. It has been shown that these MEMS can generate the power density about 10  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> under low-frequency vibrations.

Keywords: electrostatic energy converter, built-in charge, ambient energy harvesting, micropower generator

## Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке и изучению беспроводных сенсорных сетей (БСС), способных регистрировать информацию о параметрах физических полей различной природы в местах их расположения.

Одной из проблем, сдерживающих практическое применение БСС, является ограниченная энергоемкость применяемых в настоящее время автономных источников питания — химических источников тока, приводящая к необходимости их периодического обслуживания (замены или подзарядки). Перспективным решением данной проблемы представляется дополнение узла БСС электростатической микроэлектромеханической системой (МЭМС), преобразующей энергию механических колебаний, присутствующих в окружающей среде, в электрическую энергию непосредственно в месте расположения узла БСС.

Преобразование энергии в таких системах происходит за счет совершения работы механической силой, действующей против электростатической силы притяжения заряженных обкладок переменного конденсатора. Анализ показывает, что для улучшения параметров данных систем переменный конденсатор необходимо создавать с как можно большей максимальной емкостью, для чего требуется максимально увеличивать площади обкладок и уменьшать расстояния между ними, что, в свою очередь, усиливает влияние электрических сил и состояния окружающей воздушно-газовой среды (возрастает роль демпфирования) на параметры МЭМС [1].

В литературе описано множество различных типов МЭМС-преобразователей [2—7]. Однако большинство из них не позволяет полностью исключить применение химического источника питания, а лишь позволяет продлить время его работы без обслуживания.

В работе [7] рассмотрена двухэлектродная МЭМС, позволяющая благодаря наличию в ней встроенного заряда полностью исключить применение химического источника питания, однако не учитывается взаимное влияние электрических и механических сил, что в случае МЭМС может существенно повлиять на результаты анализа.

Дополнение двухэлектродной МЭМС третьим электродом позволяет увеличить эффективность преобразования. В данной работе проводится анализ особенностей функционирования трехэлектродной двухконденсаторной МЭМС со встроенным зарядом с учетом взаимного влияния электрических и механических сил.

## Модель трехэлектродной МЭМС

Рассмотрим электромеханические взаимодействия, возникающие в трехэлектродной МЭМС с одним подвижным электродом, на котором изначально имеется встроенный заряд с поверхностной плотностью  $\sigma$ . В свою очередь этот заряд наводит заряды и на неподвижных электродах, причем значения наведенных зарядов зависят от взаимного положения подвижного и неподвижных электродов.

Функциональная модель трехэлектродной электростатической МЭМС, используемая при анализе, приведена на рис. 1. Система представляет собой два переменных конденсатора  $C_1$  и  $C_2$  с общим подвижным электродом 3, закрепленным на упругих подвесах 4 между двумя неподвижными электродами 1 и 2.

При колебаниях корпуса системы на подвижный электрод будут действовать: сила инерции, дисси-

пативные силы, электрическая сила  $F_{\Im \Pi}$  [8, 9] и возвращающая сила упругих подвесов  $F_{Y\Pi}$  [10—12]. Тогда в линейном приближении [13, 14] уравнение равновесия можно представить в виде

$$m\frac{d^{2}y}{dt^{2}} + B\frac{d(y-y_{0})}{dt} + G(y-y_{0}) + F_{\Im \Pi} = 0,$$

где m — масса подвижного электрода; B и G — коэффициенты, характеризующие затухание и жесткость упругих подвесов соответст-



Рис. 1. Функциональная модель трехэлектродной МЭМС: 1 и 2 — неподвижные электроды; 3 — подвижный электрод; 4 — упругие подвесы; 5 — демпфер

венно; *у* — координата подвижного электрода; *y*<sub>0</sub> — координата точки на корпусе системы.

Для определения электрической силы  $F_{_{\rm ЭЛ}}$  рассмотрим схему, показанную на рис. 2, *a*.

В случае равных начальных межэлектродных зазоров ( $d_1 = d_2 = d_0$ ), пренебрегая толщиной подвижного электрода, для напряженностей электрических полей в межэлектродных зазорах можно записать:

$$E_{1} = -\frac{V_{0}}{2d_{0}} - \frac{\sigma}{\varepsilon_{0}\varepsilon} \left(\frac{d_{0} + (y - y_{0})}{2d_{0}}\right);$$
(1)

$$E_2 = -\frac{V_0}{2d_0} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left( \frac{d_0 - (y - y_0)}{2d_0} \right), \tag{2}$$

где  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  — электрическая постоянная и относительная диэлектрическая проницаемость газа в межэлектродных зазорах;  $V_0$  — приложенное или появляющееся напряжение.

С учетом формул (1) и (2) электрическую силу, действующую на подвижный электрод со стороны неподвижных электродов, можно представить в виде

$$F_{\Im \Pi} = -\frac{S\sigma}{2d_0} \Big( V_0 + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} (y - y_0) \Big),$$

здесь *S* — площадь подвижного электрода.

При колебаниях корпуса системы (см. рис. 1) подвижный электрод смещается от начального по-



Рис. 2. Электрическая модель трехэлектродной МЭМС:

1 и 2— неподвижные электроды; 3— подвижный электрод;  $V_0$ — приложенное или появляющееся напряжение;  $d_{1,2}$ — начальные межэлектродные зазоры (при  $V_0 = 0$  и отсутствии механических колебаний);  $E_{1,2}$ — напряженности электрических полей

ложения, что вызывает изменения напряженностей электрических полей в межэлектродных зазорах и перераспределение наведенных зарядов между неподвижными электродами. Перетекание заряда происходит по сопротивлению нагрузки *R*. При этом в нагрузке выделяется электрическая мощность *P*.

В нашем случае плотность тока *j*, связанного с перетеканием заряда, определяется соотношением

$$j(t) = -\varepsilon_0 \varepsilon \frac{dE_2}{dt} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{2d_0} \left( \frac{dV_0}{dt} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{d(y - y_0)}{dt} \right) = \frac{V_0}{SR}$$

Видно, что изменение тока в сопротивлении нагрузки зависит от скорости изменения напряжения  $V_0$  и скорости изменения межэлектродных зазоров. В результате для нахождения плотности тока в сопротивлении нагрузки необходимо решать систему из двух связанных уравнений

$$\frac{dE}{dt} = -E\omega_C - \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{dz}{dt}; \qquad (3)$$

$$m\frac{d^{2}z}{dt^{2}} + B\frac{dz}{dt} + G_{9\Phi\Phi}z - \frac{S\sigma}{2d_{0}}E = -m\frac{d^{2}z_{0}}{dt^{2}}, \quad (4)$$

где  $\omega_C = 2/(C_0 R)$ ;  $C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon S/d_0$ ;  $z = (y - y_0)/d_0$ ;  $E = V_0/d_0$ ;  $d^2 z_0/dt^2$  — относительное ускорение, с которым движется корпус системы;  $z_0 = y_0/d_0$ ;  $G_{\ni \Phi \Phi} = G - S\sigma^2/(2\varepsilon_0 \varepsilon d_0)$ .

Для сохранения системой положительной эффективной жесткости необходимо, чтобы между встроенным зарядом и жесткостью упругих подвесов в трехэлектродной системе выполнялось соотношение

$$G > S\sigma^2 / (2\varepsilon_0 \varepsilon d_0). \tag{5}$$

При этом во всем диапазоне доступных смещений подвижного электрода возвращающая сила упругих подвесов будет превышать электрическую силу притяжения электродов.

Это ограничение на параметры трехэлектродной системы принципиально отличается от ограничений, появляющихся из-за электромеханических взаимодействий в двухэлектродной системе со встроенным зарядом [7]. Анализ показывает, что в двухэлектродной системе допустимую плотность заряда диэлектрика ограничивает эффект схлопывания [10]. При отсутствии внешнего напряжения в двухэлектродной системе допустимая плотность заряда диэлектрика не должна превышать

$$\sigma_{\rm kp} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_S}{d_S} \sqrt{\frac{8}{27} \frac{G}{\varepsilon_0 \varepsilon S} d_{\rm spp}^3},$$

где  $d_{\Rightarrow \phi \phi} = d_0 + d_S / \varepsilon_S; d_0$  — начальное расстояние между электродами;  $d_S$  и  $\varepsilon_S$  — толщина и относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика со встроенным зарядом соответственно.

Анализ процесса преобразования механической энергии в электрическую показывает, что в случае, когда в трехэлектродной системе смещение подвижного электрода происходит настолько медленно, что влиянием сил инерции и демпфирования [1] на максимальное смещение можно пренебречь, а механические силы много больше электрической силы, энергия, переданная в резистивный элемент, будет равна

$$W = \frac{\left(S\sigma\right)^2}{C_0} \left(\frac{\Delta y}{d_0}\right)^2,$$

где  $\Delta y = \pm (y - y_0)$  (рис. 2, б).

При этом в нагрузке будет выделяться мощность

$$P = \frac{(S\sigma)^2}{C_0} \left(\frac{\Delta y}{d_0}\right)^2 2f,$$
(6)

где f — частота смены направления смещения подвижного электрода.

Фактически выражение (6) — это верхняя оценка генерируемой мощности. Даже без учета инерционности системы для сохранения системой положительной эффективной жесткости необходимо выполнение условия (5). При этом получим, что

$$P_{\max} < 4 G f \Delta y^2. \tag{7}$$

Таким образом, вырабатываемая мощность оказывается ограниченной жесткостью балочек упругого подвеса G, диапазоном допустимых контролируемых смещений подвижного электрода ( $\Delta y \leq d_0$ ) и частотой смены направления смещения подвижного электрода (f). Отметим, что при анализе мы предполагали, что на каждом этапе преобразования энергии все переходные процессы успевают закончиться. При этом максимальная частота смены направления смещения подвижного электрода оказывается ограниченной. Анализ показывает, что значение  $f_{\text{max}}$  должно быть раз в 10 меньше  $1/\tau$ , где  $\tau$  — постоянная времени перезаряда неподвижных электродов.

Более подробно проанализируем особенности поведения трехэлектродной электромеханической системы при движении корпуса системы с постоянным ускорением ( $a_0 = \text{const}$ ) и с ускорением, изменяющимся по гармоническому закону ( $a(t) = a_0 \sin(\omega t)$ ).

## Переходная характеристика трехэлектродной системы

Пусть в момент t = 0 система начала двигаться с постоянным ускорением  $a_0$ . При этом правая часть (4) запишется в виде  $-ma_0\delta_1(t)$ , где  $\delta_1(t)$  — единичная ступенчатая функция.

На рис. 3 приведены зависимости относительного смещения подвижного электрода и изменения падения напряжения на сопротивлении на-



Рис. 3. Зависимости относительного смещения подвижного электрода z(t) и изменения падения напряжения  $V_0(t)$  на сопротивлении нагрузки от времени:

 $I_Z$ ,  $I_V$  — электромеханические взаимодействия в (4) учтены полностью;  $Z_Z$ ,  $Z_V$  — в (4) исключено влияние падения напряжения на сопротивлении нагрузки (E = 0);  $J_Z$ ,  $J_V$  — в (4) полностью исключено электромеханическое взаимодействие ( $F_{\Im \Pi} = 0$ )

грузки от времени, рассчитанные с использованием формул (3), (4). Значения параметров системы, использованные в расчетах, приведены в таблице.

При расчетах предполагали, что изменение ускорения корпуса системы имеет форму двухполярного меандра. Амплитуда ускорения и длительность импульса выбирались так, чтобы максимальное относительное смещение подвижного электрода приближалось к  $\pm 1$ , а процессы перетекания заряда между неподвижными электродами успевали закончиться. Расчеты проводились для трех случаев:

1 — когда электромеханические взаимодействия в системе учитывались полностью;

2 — когда в электромеханических взаимодействиях исключалось влияние изменения падения напряжения на сопротивлении нагрузки (т. е. в формуле (4) *Е* полагали равным нулю);

3 — когда в формуле (4) проявление электрических сил исключалось полностью (полагали  $F_{3\pi} = 0$ ).

Анализ показывает, что при таком характере внешнего воздействия зависимости относительного смещения подвижного электрода и изменения падения напряжения на сопротивлении нагрузки могут быть представлены в виде

$$z(t) = a_0 [A_Z \exp(\beta t) \sin(\Omega t + \alpha_Z) + B_Z \exp(p_1 t) + K_Z];$$
(8)

$$V_0(t) = -a_0 \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} [A_V \exp(\beta t) \sin(\Omega t + \alpha_V) + B_V \exp(p_1 t)], \qquad (9)$$

где  $A_Z$ ,  $A_V$ ,  $B_Z$ ,  $B_V$ ,  $K_Z$ ,  $\beta$ ,  $\Omega$ ,  $\alpha_Z$ ,  $\alpha_V$ ,  $p_1$  — коэффициенты, зависящие от параметров электромеханической системы ( $\omega_C$ , m, B, G,  $\sigma$ ). Выражения для этих коэффициентов имеют достаточно громозд-кий вид, поэтому их приводить не будем.

Из рис. 3 (кривые  $3_Z$  и  $3_V$ ) и анализа формул (8), (9) следует, что при полном исключении из рассмотрения влияния электрических сил ( $F_{3\pi} = 0$ ) на параметры механической системы амплитуда смещения подвижного электрода и начальный скачок напряжения будут минимальны, а перезаряд электродов происходит с постоянной времени  $\tau = 1/\omega_C$ . Такое поведение объясняется высокой жесткостью механической системы (в данном случае эффективная жесткость системы  $G_{эф\phi} = G$ ) и отсутствием влияния параметров механической части системы на скорость перезаряда конденсаторов.

При исключении из рассмотрения влияния на поведение механической системы лишь падения напряжения на сопротивлении нагрузки (рис. 3, кривые  $2_Z$  и  $2_V$ ) амплитуда смещения подвижного электрода и начальный скачок напряжения увеличиваются (в этом случае эффективная жесткость системы минимальна  $G_{3\phi\phi} = G - S\sigma^2/(2\epsilon_0\epsilon d_0)$ ), а длительность перезаряда электродов (апериодический режим) определяется двумя постоянными

времени  $\tau = 1/\omega_C$  и  $\tau_1 = -\left(\beta_0 + \sqrt{\beta_0^2 + C_{\Im \Phi \Phi}}/m\right)$ , здесь  $\beta_0 = B/(2m)$ . Отметим, что уменьшение эф-фективной жесткости может существенно замедлить процесс перезаряда.

В свою очередь, полный учет электромеханических взаимодействий (рис. 3, кривые  $I_Z$  и  $I_V$ ) еще более затягивает процесс перезаряда, так как учет  $V_0$  в (4) вносит дополнительные потери, обусловленные преобразованием механической энергии в электрическую, что можно рассматривать как увеличение  $B \rightarrow B_{эф\phi}$  и, соответственно,  $\tau_1$ . Именно эта постоянная времени и будет определять максимальную частоту в (6) и (7). Расчеты также показывают, что максимальное значение напряжения  $|V_{0max}| < 2S\sigma|z_{max}|/C_0$ .

Таким образом, проведенный анализ показал, что электромеханические взаимодействия в двухконденсаторной системе влияют не только на амплитуду колебаний подвижного электрода, но и на длительность процесса перезаряда электродов. В результате, с одной стороны, согласно (6) генерируемая мощность должна возрастать с увеличением частоты, а с другой — с увеличением частоты изменения вынуждающей силы все большая часть

Параметр	Обо- значе- ние	Значение
Масса подвижного электрода, г Поверхностная плотность заряда, Кл/м <sup>2</sup> Начальный зазор, мкм Площадь электрода, м <sup>2</sup> Коэффициент силы вязкого трения, H · c/м <sup>2</sup> Коэффициент восстанавливающей силы, H/м Сопротивление нагрузки, MOм Амплитуда ускорения, м/c <sup>2</sup>	$m$ $\sigma$ $d_0$ $S$ $B$ $G$ $R$ $a_0$	$20 \\ -5,5 \cdot 10^{-5} \\ 10 \\ 2,5 \cdot 10^{-3} \\ 60 \\ 8 \cdot 10^{4} \\ 1 \\ 18,62$



Рис. 4. Зависимости электрической мощности, выделяемой в сопротивлении нагрузки, от частоты изменения вынуждающей силы:  $I - R_{\rm H} = 0,1$  МОм;  $2 - R_{\rm H} = 0,8$  МОм;  $3 - R_{\rm H} = 1$  МОм,  $4 - R_{\rm H} = 1,5$  МОм,  $5 - R_{\rm H} = 5$  МОм;  $6 - R_{\rm H} = 10$  МОм

заряда не будет успевать перетекать с электрода на электрод, и электрическая мощность, выделяемая в сопротивлении нагрузки, в конце концов, начнет уменьшаться. Так как постоянная времени перезаряда зависит от сопротивления нагрузки (через  $\omega_C$ ), то уменьшение генерируемой мощности будет наблюдаться тем раньше, чем больше сопротивление нагрузки.

На рис. 4 приведены зависимости генерируемой мощности от частоты изменения вынуждающей силы при нескольких значениях сопротивления нагрузки. Видно, что при использованных параметрах системы оптимальным является сопротивление нагрузки около 1 МОм. В этом случае при частоте изменения вынуждающей силы 100...120 Гц генерируемая мощность может составить порядка 0,22 мВт при амплитуде ускорения 2g (g — ускорение свободного падения).

### Гармонический анализ трехэлектродной системы

Пусть в момент t = 0 система начала двигаться с ускорением, изменяющимся по гармоническому закону  $a(t) = a_0 \sin(\omega t)$  с частотой  $\omega = 2\pi f$ . При этом правая часть (4) запишется в виде:  $-ma_0 \sin(\omega t)$ .

На рис. 5 приведены зависимости изменения падения напряжения на сопротивлении нагрузки от времени, рассчитанные с использованием формулы (4). Значения параметров, использованные в расчетах, приведены в таблице. Расчеты, как и ранее, проводились для трех случаев:

когда электромеханические взаимодействия
 в системе учитывались полностью;

2 — когда в электромеханических взаимодействиях исключалось влияние изменения падения напряжения на сопротивлении нагрузки;

3 — когда проявление электрических сил исключалось полностью (полагали  $F_{_{\rm ЭЛ}} = 0$ ). Анализ показывает, что при таком характере внешнего воздействия зависимости относительного смещения подвижного электрода и изменения падения напряжения на сопротивлении нагрузки в установившемся режиме могут быть представлены в виде

$$z(t) = z_m \sin(\omega t + \gamma); \qquad (10)$$

$$V_0(t) = V_m \sin(\omega t + \gamma + \varphi), \qquad (11)$$

где  $\gamma$  — сдвиг фаз между a(t) и z(t);

$$z_{m} = \frac{ma_{0}}{d_{0}G_{9\Phi\Phi}} \left\{ \left[ 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{9\Phi\Phi}}\right)^{2} \right]^{2} + 4\xi^{2} \left(\frac{\omega}{\omega_{9\Phi\Phi}}\right)^{2} \right\}^{-1/2};$$
$$V_{m} = -\frac{S\sigma}{C_{0}} z_{m} \left(\frac{\omega}{\omega_{C}}\right) / \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{C}}\right)^{2}}, \qquad (12)$$

$$\xi = 0.5 B_{9\phi\phi} / \sqrt{G_{com}m}; \quad tg\phi = \omega_C / \omega;$$
  

$$\omega_{9\phi\phi} = \sqrt{G_{com}/m};$$
  

$$B_{9\phi\phi} = B + S\sigma^2 \sin^2 \phi / (2\epsilon_0 \epsilon d_0 \omega_C); \quad (13)$$
  

$$G_{com} = G - S\sigma^2 \sin^2 \phi / (2\epsilon_0 \epsilon d_0).$$

Из рис. 5 (кривая 3) и анализа формул (10), (11) следует, что при полном исключении из рассмотрения влияния на параметры механической системы электрических сил амплитуда напряжения на сопротивлении нагрузки будет минимальна. Такое поведение объясняется высокой жесткостью механической системы (в данном случае эффективная жесткость системы G) и отсутствием влияния параметров механической части системы на скорость перезаряда конденсаторов, что, в частности, проявляется в минимальном сдвиге фазы.

При исключении из рассмотрения лишь влияния падения напряжения на сопротивлении нагрузки на поведение механической системы (рис. 5,



Рис. 5. Зависимости изменения падения напряжения  $V_0(0)$  на сопротивлении нагрузки от времени:

1 — электромеханические взаимодействия в (4) учтены полностью; 2 — в (4) исключено влияние падения напряжения на сопротивлении нагрузки, 3 — в (4) полностью исключено электромеханическое взаимодействие ( $F_{3\pi} = 0$ )



Рис. 6. Зависимости электрической мощности, выделяемой в сопротивлении нагрузки, от частоты изменения вынуждающей силы:  $I - R_{\rm H} = 0.4$  MOM;  $2 - R_{\rm H} = 0.6$  MOM;  $3 - R_{\rm H} = 0.8$  MOM;  $4 - R_{\rm H} = 1$  MOM;  $5 - R_{\rm H} = 1.5$  MOM;  $6 - R_{\rm H} = 5$  MOM;  $7 - R_{\rm H} = 10$  MOM

кривая 2) амплитуда напряжения увеличивается (в этом случае эффективная жесткость системы минимальна).

В свою очередь, полный учет электромеханических взаимодействий (рис. 5, кривая *1*) вносит дополнительные потери, обусловленные преобразованием механической энергии в электрическую ( $B_{3\phi\phi}$  (13)), что и приводит к некоторому уменьшению амплитуды напряжения на сопротивлении нагрузки и максимальному сдвигу фазы. Согласно (12) амплитуда напряжения на сопротивлении нагрузки не превысит значения  $S\sigma z_m/C_0$ , а рассеиваемая мощность — значения

$$P_{\max} = \frac{\left(S\sigma\right)^2}{4C_0} \omega_C z_m^2.$$

Таким образом, проведенный анализ показал, что электромеханические взаимодействия в трехэлектродной системе влияют не только на характеристики переходных процессов, но и на поведение системы при гармоническом возбуждении. Как и в предыдущем случае, при гармоническом возбуждении зависимость мощности, выделяемой в сопротивлении нагрузки, от частоты изменения вынуждающей силы будет иметь максимум. При этом уменьшение генерируемой мощности также будет наблюдаться тем раньше, чем больше сопротивление нагрузки.

На рис. 6 приведены зависимости генерируемой мощности от частоты вынуждающей силы, изменяющейся по гармоническому закону, при нескольких значениях сопротивления нагрузки. Видно, что при использованных параметрах системы оптимальным является сопротивление нагрузки около 0,7 МОм. В этом случае при частоте изменения вынуждающей силы 160...180 Гц генерируемая мощность может составить порядка 0,18 мВт при амплитуде ускорения 2g.

### Заключение

Проведенный анализ особенностей работы трехэлектродной МЭМС со встроенным зарядом показал, что при моделировании ее характеристик необходимо самосогласованно учитывать взаимное влияние электрических и механических сил. Получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать основные характеристики трехэлектродной МЭМС при гармоническом и ступенчатом характере вынуждающей силы. Показано, что такие МЭМС при возбуждении низкочастотными колебаниями могут развивать удельную мощность порядка 10 мкВт/см<sup>2</sup>. Установлено, что в случае трехэлектродной МЭМС основным эффектом, ограничивающим развиваемую мощность, является уменьшение эффективной жесткости системы, а в случае МЭМС с двумя электродами ограничивающим фактором, как правило, является эффект схлопывания. Получены выражения для оценки предельных параметров трехэлектродных МЭМС со встроенным зарядом.

#### Список литературы

1. Драгунов В. П. Демпфирование колебаний упругих элементов микромеханических систем // Научный вестник НГТУ. 2004. № 2. С. 189—192. 2. de Queiroz A. C. M., Domingues M. The doubler of elec-

2. **de Queiroz A. C. M., Domingues M.** The doubler of electricity used as battery charger // IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs. 2011. V. 58, N 12. P. 797–801.

3. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Архитектура и анализ схем МЭМ рекуператоров электрической энергии // Нанои микросистемная техника. 2011. № 4. С. 49—54.

4. **Dragunov V. P., Ostertak D. I.** Microelectromechanical Converters // Russian Microelectronics. 2012. V. 41, N 2. P. 107–121.

5. Драгунов В. П., Доржиев В. Ю. Микроэлектромеханический генератор на основе дупликатора Беннета // Нанои микросистемная техника. 2012. № 11. С. 39—42.

 Драгунов В. П., Доржиев В. Ю. МЭМ рекуператоры без разрыва цепи, содержащей индуктивный элемент // Доклады АН ВШ РФ. 2011. № 2. С. 92—101.
 Багинский И. Л., Косцов Э. Г., Соколов А. А. Электро-

7. Багинский И. Л., Косцов Э. Г., Соколов А. А. Электростатические микрогенераторы энергии с высокой удельной мощностью // Автометрия. 2010. Т. 46, № 6. С. 90–105. 8. Драгунов В. П., Остертак Д. И. Электростатические

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

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

10. Драгунов В. П. Микромеханический электростатический преобразователь // Доклады АН ВШ РФ. 2007. № 1. С. 56—66.

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

12. **Dragunov V. P., Kostsov E. G.** Specific features of operation of electrostatic microgenerators of energy // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2009. T. 45, № 3. 234 c.

13. Драгунов В. П. Нелинейность упругих элементов микромеханических систем // Нано- и микросистемная техника. 2004. № 5. С. 7—13. 14. Драгунов В. П. Нелинейная динамическая модель уп-

14. Драгунов В. П. Нелинейная динамическая модель упругого элемента микромеханических систем // Нано- и микросистемная техника. 2004. № 10. С. 23—29. **Д.** А. Бурдин, стажер-исследователь, e-mail: phantastic@mail.ru,

Ю. К. Фетисов, д-р физ.-мат. наук, проф., декан, e-mail: fetisov@mirea.ru,

**Д. В. Чашин**, вед. инженер, e-mail: dchashin@list.ru,

Н. А. Экономов, канд. физ.-мат. наук., доц., e-mail: economov@list.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики " (МГТУ МИРЭА)

## ДАТЧИК МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ГЕТЕРОДИННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НЕЛИНЕЙНОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

#### Поступила в редакцию 24.09.2013

Описан широкополосный частотно-селективный датчик магнитных полей гетеродинного типа, использующий нелинейный магнитоэлектрический эффект в планарной структуре ферромагнетик—пьезоэлектрик. Изготовлен макет датчика на основе структуры со слоями из пьезоэлектрического лангатата и аморфного ферромагнетика. Смешение полей в структуре происходит из-за нелинейности магнитострикции ферромагнетика. Для фильтрации и усиления сигнала использован акустический резонанс структуры, что увеличивает чувствительность датчика на ~2 порядка по сравнению с датчиками, использующими линейный магнитоэлектрический эффект. Датчик работает без поля смещения, позволяет регистрировать минимальные поля до ~10<sup>-5</sup> Э и может быть использован в различных микроэлектромеханических системах.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, пьезоэлектрик, ферромагнетик, датчик магнитного поля

## D. A. Burdin, Y. K. Fetisov, D. V. Chashin, N. A. Economov

## MAGNETIC FIELD SENSOR OF HETERODYNE TYPE USING NONLINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECT

The wide-band frequency-selective magnetic field sensor of heterodyne type using a nonlinear magnetoelectric effect in a planar ferromagnetic-piezoelectric structure has been described. A prototype of the sensor based on the structure consisting of piezoelectric langatate and amorphous ferromagnetic layers has been fabricated. Magnetic field mixing in the structure is due to nonlinearity of magnetostriction of the ferromagnetic layer. Acoustic resonance of the structure is used for frequency filtration and amplification of the signal that results in a two order magnitude increase in the sensitivity of the sensor in comparison with the sensors using a linear magnetoelectric effect. The heterodyne sensor operates without bias magnetic field and allows detection of magnetic fields as low as  $\sim 10^{-5}$  Oe in wide frequency band with high frequency resolution and is suitable for application in various microelectromechanical systems.

Keywords: magnetic field sensor, piezoelectric, magnetoelectric effect, ferromagnetic

## Введение

В последние годы большое внимание уделяется созданию датчиков переменных магнитных полей, использующих магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитных структурах, содержащих ферромагнитные (ФМ) и пьезоэлектрические (ПЭ) слои. МЭ эффект в таких структурах возникает в результате комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэффекта в ПЭ слое из-за механической связи между ними. При воздействии на структуру поля h(f) с частотой f магнитострикция вызывает деформацию ФМ слоя, эта деформация передается ПЭ слою, и в результате между электродами ПЭ слоя генерируется напряжение u(f), амплитуда которого пропорциональна полю h.

К настоящему времени созданы прототипы МЭ датчиков, в которых ФМ слои изготавливают из

материалов с высокой магнитострикцией λ и малым полем насыщения (металлы Ni, Co, сплавы пермендюр, галфенол, аморфные сплавы или ферриты), а ПЭ слои — из материалов с большим пьезомодулем d (цирконат-титанат свинца или магниониобат-титанат свинца) или большим отношением пьезомодуля к диэлектрической проницаемости  $d/\varepsilon$  (лангатат, кварц) [1-3]. Датчики на основе МЭ эффекта работают в широкой полосе частот от единиц мегагерц до сотен килогерц и регистрируют поля с минимальной амплитудой до  $h_{\min} \sim 10^{-10}$  Тл [4]. Использование явления акустического резонанса позволяет повысить чувствительность датчика и снизить амплитуду регистрируемого поля до ~10<sup>-12</sup> Тл, но только в узкой области частот вблизи резонанса [5]. Активно ведутся работы, направленные на применение МЭ чувствительных элементов в микроэлектромеханических системах (МЭМС) [6, 7], в том числе разработаны МЭМС-датчики магнитных полей с использованием композитных структур ферромагнетик пьезоэлектрик (ФМ — ПЭ) [8]. Чувствительность МЭ датчиков сравнима с чувствительностью сверхпроводящих квантовых интерферометров (SQIDs), но МЭ датчики работают при комнатной температуре, что важно для большинства применений.

При создании широкополосных МЭ датчиков до последнего времени использовали линейный МЭ эффект и схему прямого усиления сигнала на частоте измеряемого магнитного поля. Спектр частот поля в этом случае находится с помощью преобразования Фурье выходного сигнала датчика. Недостатками МЭ датчиков прямого усиления являются падение амплитуды и сигнала из-за омических потерь [9] и рост мощности собственных шумов [10] с уменьшением частоты измеряемого поля в области f < 1 кГц. Кроме того, в низкочастотной области сопротивление датчиков достигает десятков мегаом. Эти факторы совместно приводят к росту минимального регистрируемого поля  $h_{\min}$ , сужению динамического диапазона датчиков и усложнению схем обработки сигналов МЭ датчиков в низкочастотной области.

Как известно из радиотехники, лучшими характеристиками обладают приемники, использующие гетеродинную схему. Основными элементами такого приемника являются смеситель, осуществляющий перенос частоты сигнала, и узкополосный усилитель. Для датчика магнитных полей гетеродинного типа ключевым элементом является смеситель полей. Эффективное смешение полей, как показано в работах [11, 12], может быть реализовано с использованием нелинейного МЭ эффекта в композитных ФМ-ПЭ-структурах. Продемонстрировано уменьшение шумов и повышение чувствительности МЭ датчиков за счет переноса частоты поля [13, 14]. Все это стимулирует разработку МЭ датчиков магнитных полей гетеродинного типа, чему и посвящена настоящая работа.

В первой части статьи описаны принцип работы датчика магнитных полей гетеродинного типа и конструкция МЭ смесителя полей на основе ФМ—ПЭ-структуры. Далее приведены измеренные частотные характеристики МЭ датчиков прямого усиления и гетеродинного типа, сравниваются чувствительности МЭ датчиков прямого усиления и гетеродинного типа, выполненных на основе одной и той же структуры. В заключении суммированы результаты исследований.

## Принцип работы и конструкция датчика

Принцип работы датчика магнитных полей гетеродинного типа поясняет рис. 1. МЭ структура, осуществляющая смешение магнитных полей, по-



Рис. 1. Схема датчика магнитных полей гетеродинного типа



Рис. 2. Конструкция МЭ смесителя магнитных полей. Измеряемое поле  $h_1$ , поле накачки  $h_2$  создано катушкой. Стрелки указывают направления поляризации и магнитных полей

мещается в измеряемое переменное магнитное поле  $h_1(f_1)$  с частотой  $f_1$  и поле накачки  $h_2(f_2)$  с перестраиваемой частотой  $f_2$ . Как показано в работе [12], благодаря нелинейности магнитострикции  $\lambda(H)$  структура генерирует напряжение с частотой  $f_0 = f_1 \pm f_2$ , которое поступает на узкополосный усилитель, настроенный на суммарную или разностную частоту  $f_0$ . Амплитуда напряжения на выходе датчика

$$u = Aph_1h_2,$$

где A — коэффициент, зависящий от параметров структуры и коэффициента усиления усилителя;  $p = \partial^2 \lambda / \partial H^2$  — пьезомагнитный коэффициент ферромагнитного слоя.

Частота измеряемого поля  $f_1$  определяется из условия синхронизма  $f_1 = f_0 \mp f_2$  по известной частоте накачки  $f_2$  в момент появления сигнала на выходе усилителя.

На рис. 2 показана конструкция МЭ смесителя на основе композитной структуры. Структура содержала слой пьезоэлектрического лангатата (FOMOS Materials, состав La<sub>3</sub>Ga<sub>5,5</sub>Ta<sub>0,5</sub>O<sub>14</sub>, размеры  $30 \times 7 \times 0,47$  мм, диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon \approx 22$ , пьезомодуль  $d_{11} \approx 5/2$  пм/В) с Ti—Pt электродами и слой аморфного ферромагнетика (фирмы Metglass, размеры  $30 \times 7 \times 0,02$  мм, магнитострикция насыщения  $\lambda_S \approx 20 \cdot 10^{-6}$  в поле  $H_S \approx 50$  Э).

Слои структуры были соединены эпоксидным клеем. Поле накачки с амплитудой  $h_2 = 0...1$  Э и частотой  $f_2 = 20$  Гц...200 кГц создавали с помощью электромагнитной катушки, охватывающей структуру и соединенной с генератором. Измеряемое переменное поле  $h_1$  создавали с помощью колец Гельмгольца и прикладывали параллельно  $h_2$  вдоль длинной оси структуры. Кроме того, параллельно длинной оси структуры прикладывали постоянное поле *H* до 100 Э.

#### Результаты измерений

На рис. 3 приведены частотные характеристики МЭ датчика прямого усиления и МЭ датчика гетеродинного типа, изготовленных на основе ФМ—ПЭструктуры.

Зависимость  $u(f_1)$  для МЭ структуры (рис. 3, *a*) снята при поле  $h_1 = 0,1$  Э, поле накачки  $h_2 = 0$  и постоянном поле смещения H = 7 Э, соответствующем максимуму пьезомагнитного коэффициента  $q = \partial \lambda / \partial H$  для ФМ слоя. Амплитуда генерируемого напряжения во всей полосе частот не превышала  $u \approx 1$  мВ. Пик вблизи частоты  $f_0 = 71,15$  кГц с амплитудой 0,7 В, добротностью  $Q_0 \approx 1400$  и шириной  $\Delta f \approx 50$  Гц на уровне 0,7 соответствует возбуждению в структуре планарных акустических колебаний. Вставка на рис. 3, *a* показывает форму резонанса в увеличенном масштабе. Из рис. 3, *a* 







Рис. 4. Зависимость выходного напряжения u от амплитуды измеряемого поля  $h_1$  для:

I - MЭ датчика прямого усиления на частоте  $f_1 = 10$  кГц; 2 - MЭ датчика прямого усиления на частоте резонанса  $f_1 = f_0$ ; 3 - MЭ датчика гетеродинного типа на частоте  $f_1 = 20$  кГц,  $h_2 = 1$  Э

следует, что чувствительность датчика прямого усиления, использующего линейный МЭ эффект, составляет в широкой полосе частот вне резонанса  $u/H \sim 10$  мВ/Э и в узкой полосе частот вблизи резонанса  $u/H \sim 7$  В/Э.

Нелинейность МЭ эффекта и наличие акустического резонанса позволяют реализовать на основе  $\Phi$ М—ПЭ-структуры датчик полей гетеродинного типа без узкополосного усилителя. Как видно из рис. 3, *a*, резонанс приводит к увеличению генерируемого напряжения в  $Q \sim 10^3$  раз и фильтрации выходного сигнала в полосе частот ~70 Гц.

На рис. 3, б приведены зависимости МЭ напряжения u от частоты измеряемого поля  $f_1$ , снятые при поле  $h_1 = 0,1$  Э и поле накачки  $h_2 = 1$  Э. Зависимости получены без поля смещения H = 0, когда эффективность смешения частот максимальна [12]. Кривые соответствуют различным фиксированным частотам накачки  $f_2$  от 10 до 70 кГц и наложены на один рисунок. Отметим, что частота напряжения в каждом максимуме равна частоте акустического резонанса f<sub>0</sub>. Постоянство амплитуды пиков при понижении частоты свидетельствует о частотной независимости эффективности нелинейного смешения полей. При воздействии на датчик поля  $h_1$  с широким спектром сканирование частоты накачки f<sub>2</sub> приводит к последовательному воспроизведению спектра частот измеряемого поля с разрешением по частоте  $\delta f \approx 0.07$  кГц. Как следует из рис. 3, б, чувствительность датчика гетеродинного типа составляет  $u/H \sim 0.2$  В/Э.

Рис. 4 позволяет сравнить чувствительности и предельные регистрируемые поля МЭ датчиков прямого усиления и МЭ датчика гетеродинного типа. Зависимость  $u(h_1)$  для широкополосного МЭ дат-

чика снята на частоте  $f_1 = 10$  кГц, а для резонансного датчика — на частоте  $f_1 = f_0$ . Зависимость  $u(h_1)$ для датчика гетеродинного типа снята при частоте  $f_1 = 20$  кГц и поле накачки  $h_2 = 1$  Э. Минимальное измеряемое поле в нашем случае определялось шумами измерительной схемы  $u_N \sim 1$  мкВ. Видно, что в диапазоне полей до ~1 Э сигнал всех датчиков примерно линейно зависит от поля. Чувствительность разработанного гетеродинного МЭ датчика в ~35 раз выше чувствительности широкополосного МЭ датчика прямого усиления, но в ~40 раз меньше чувствительности резонансного датчика. Минимальное поле, регистрируемое гетеродинным датчиком, составляло  $h_{1\min} \approx 10^{-5}$  Э. Преимуществом гетеродинного датчика является широкий диапазон рабочих частот.

Отметим, что использование изгибных типов колебаний структур вместо планарных позволяет снизить частоту акустического резонанса до ~0,1 кГц и открывает возможности создания гетеродинных МЭ датчиков для низкочастотных магнитных полей [13, 14]. Применение тонкопленочных  $\Phi M$ —ПЭ-структур и методов МЭМС-технологии позволит уменьшить линейные размеры МЭ датчиков полей гетеродинного типа до долей миллиметра.

## Заключение

В работе реализован широкополосный частотно-селективный датчик магнитных полей гетеродинного типа, использующий нелинейный МЭ эффект в планарной структуре лангатат — аморфный ферромагнетик. Смешение полей в структуре происходит вследствие нелинейности магнитострикции ферромагнетика. Показано, что фильтрацию и усиление сигнала датчика можно осуществить с помощью резонанса планарных или изгибных акустических колебаний структуры. Датчик гетеродинного типа обладает на ~2 порядка большей чувствительностью, чем датчики, использующие линейный МЭ эффект. Датчик работает без постоянного поля смещения, позволяет регистрировать поля с минимальной амплитудой до ~10<sup>-5</sup> Э в диапазоне частот от единиц килогерц до ~70 кГц и разрешением по частоте до ~0,1 кГц.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ и Российским фондом фундаментальных исследований (проект13-02-12425 офи\_м2).

### Список литературы

1. Nan C. W., Bichurin M. I., Dong S. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 031101.

2. Sreenivasulu G., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K. and Srinivasan G. Piezoelectric single crystal langatate and ferromagnetic composites: Studies on low-frequency and resonance magnetoelectric effects // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100. P. 052900.

3. Srineevasulu G., Petrov V. M., Fetisov L. Y. et al. Magnetoelectric interactions in layered composites of piezoelectric quartz and magnetostrictive alloys // Phys. Rev. 2012. Vol. B86. P. 214405.

4. **Zhai J., Hing Z., Dong S.** et al. Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric senspors at room temperature // App. Phys. Lett. 2006. Vol.88. P. 062510.

5. **Petrie J. R., Fine J., Mandal S.** et al. Enhanced sensitivity of magnetoelectric sensors by tuning the resonant frequency // App. Phys. Lett. 2011. Vol. 99. P. 043504.

6. **Prashanthi K., Mandal M., Duttagupta S. P.** et al. Fabrication and characterization of a novel magnetoelectric multiferroic MEMS cantilevers on Si // Sensors ans Actuators A: Physical. 2001. Vol. 166. P. 83–87.

7. Li F., Misra R., Fang Z. et al. Magnetoelectric flexural gate transistor with nanotesla sensitivity // Microelectromechanical systems. 2013. Vol. 22, Is. 1. P. 71–79.

8. **Stephan M., Jahns R., Greve H.** et al. MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites // J. of Micro-mechanics and Microengineering. 2011. Vol. 22. P. 065024.

9. Kamentsev K. E., Fetisov L. Y., Fetisov Y. K. and Srinivasan G. Frequency dependence of magnetoelectric voltage for a multilayer ferrite-piezoelectric structure with finite conductivity // Integrated Ferroelectrics. 2009. Vol. 106. P. 23–28.

10. Jahns R., Greve H., Woltermann E. et al. Noise performance of magnetometers with resonant thin-film magnetoelectric sensors // IEEE Trans. on Instr. and Meas. 2013. Vol. 60, Is. 8. P. 2995–3001.

11. Kamentsev K. E., Fetisov Y. K., and Srinivasan G. Lowfrequency nonlinear magnetoelectric effects in a ferrite-piezoelectric multilayer // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol.89. P. 142510.

12. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A. et al. Resonance mixing of ac magnetic fields in a multiferroic composite // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 033902.

13. **Gillette S. M., Geiler A. L., Gray D.** et al. Improved sensitivity and noise in magneto-electric magnetic field sensors by use of modulated ac magnetostriction // IEEE Magnetics Letters. 2011. Vol. 2. P. 2400104.

14. Jahns R., Greve H., Woltermann E. et al. Sensitivity enhencement of magnetoelectric sensors through frequency conversion // Sensors and Actuators A: Physical. 2012. Vol. 183. P. 16–21.

В. В. Амеличев, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., С. С. Генералов, науч. сотр., П. А. Сывороткин, мл. науч. сотр., С. В. Шаманаев, генеральный директор, В. В. Платонов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: generalserg89@mail.ru ООО "НПП "Технология"

## УСТРОЙСТВО УПРАВЛЕНИЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИМ РЕЛЕ НА ОСНОВЕ МАССИВА СИЛОВЫХ МЭМС-КЛЮЧЕЙ

Поступила в редакцию 21.10.2013

Разработано цифровое устройство, обеспечивающее бездуговую коммутацию электрической цепи, а также осуществляющее динамическую защиту матрицы силовых МЭМС (СМЭМС)-ключей по току и защиту по температуре. Разработана компьютерная управляющая программа для контроля работы матрицы СМЭМС-ключей.

Ключевые слова: электростатический МЭМС-ключ, цифровая система контроля

## V. V. Amelichev, S. S. Generalov, P. A. Syvorotkin, S. V. Shamanaev, V. V. Platonov THE CONTROL DEVICE FOR THE MICROELECTROMECHANICAL RELAY WITH ARRAY USING MEMS KEYS

Designed digital control system providing an arc suppression switching circuit. This device performing the dynamic protection of the matrix of power MEMS (SMEMS) key current and temperature protection. Developed a control program to control the operation of the matrix PMEMS keys by using a computer.

Keywords: electrostatic MEMS switch, electrode, digital Control System

#### Введение

Применение МЭМС-ключей в коммутационных системах постоянного, переменного и высокочастотного сигнала определяется их преимуществами перед традиционными электромагнитными и полупроводниковыми переключателями. МЭМСключи имеют малую мощность потребления, высокую радиационную стойкость, малогабаритность. Такие коммутационные системы особенно востребованы в мобильных аппаратах наземного, космического, специального применения и других аппаратах, имеющих ограниченный энергоресурс.

Как и все электронные системы эти коммутаторы требуют наличия управляющих устройств, которые должны управлять их работой, контролировать состояние и обеспечивать работоспособность коммутаторов. Для МЭМС-коммутаторов в связи с их малыми размерами особенно важными становятся такие параметры, как их температурные характеристики и обеспечение бездуговой коммутации питания электронных устройств. Кроме того, для обеспечения работоспособности современной аппаратуры в целом необходимо иметь возможность диагностики состояния коммутационных систем в автоматическом режиме.

### 1. Защита от искрового разряда

Одной из основных проблем в функционировании реле является наличие искрового разряда, возникающего при замыкании и размыкании контактной группы реле. Этот искровой разряд возникает вследствие наличия электрического пробоя между контактами, когда расстояние между ними мало, и приводит к разрушению контактных групп. Особенно остро проблема бездуговой коммутации возникает при использовании в качестве коммутаторов МЭМС-ключей.

Известны устройства для бездуговой коммутации электрической цепи, содержащие контакты, к которым подсоединены силовые выводы управляемого полупроводникового ключа и цепь из последовательно соединенных конденсатора и резистора или диода, подключенного к управляющему входу полупроводникового ключа [1]. Недостаток таких устройств — наличие в отключенном состоянии существенного тока утечки, поскольку включенный параллельно контактам полупроводниковый ключ в закрытом состоянии через силовые выводы имеет значительный ток утечки (порядка единиц и десятков миллиампер).

Известно устройство [2] для защиты от искрения при включении, содержащее подключенные к источнику питания последовательно соединенные нагрузку, контакты и тиристорный ключ. Управляющий электрод ключа через первый резистор соединен с анодом и через параллельно включенный второй резистор и конденсатор — с катодом. Недостатки устройства — отсутствие защиты контактов от дуги при их размыкании и значительное падение напряжения во включенном состоянии на тиристорном ключе, которое составляет более одного вольта.

В работе [3] предлагается устройство для бездуговой коммутации электрической цепи, содержащее контакты и нормально открытый управляемый полупроводниковый ключ. В качестве управляемого полупроводникового ключа использован полевой транзистор с встроенным каналом и изолированным затвором. Управляющий электрод полевого транзистора через схему, содержащую резисторы и диоды, подключен к конденсатору. Этот конденсатор по мере накопления заряда смещает напряжение на управляющем электроде транзистора, открывая или закрывая его.

Все приведенные выше устройства основаны на задержке включения коммутатора за счет накопления заряда в конденсаторе или других процессах, носящих аналоговый характер, и не имеют возможности регулировки параметров в процессе функционирования. В данной работе было разработано цифровое устройство, которое кроме обеспечения бездуговой коммутации электрической цепи, осуществляет динамическую защиту матрицы силовых МЭМС (СМЭМС)-ключей по току и защиту по температуре. Управление и контроль работы матрицы СМЭМС-ключей осуществляется с помощью компьютера. Структурная схема данного устройства приведена на рис. 1.

Устройство контроля и управления матриц СМЭМС-ключей построено на базе 8-разрядного микроконтроллера MCU (ATMEGA8A-16AU фирмы Atmel), который с помощью встроенного многоканального АЦП следит за изменением сигналов с датчиков измерительной части, управляет силовой частью, а также ведет обмен данными с персональным компьютером через преобразователь интерфейсов USB/UART.

На рис. 2 показан фрагмент принципиальной электрической схемы управления матрицей СМЭМС-ключей, обеспечивающей бездуговую коммутацию ключа. Микроконтроллер анализирует команды, поступающие с ПК. При приеме команды на включение элемента матрицы СМЭМС-ключей микроконтроллер выполняет следующие операции:

- подает разность потенциалов на управляющие электроды элемента матрицы СМЭМС-ключей;
- отсчитывает паузу, необходимую для образования надежного контакта между силовыми шинами статора и ротора;

 подключает нагрузку к силовым шинам элемента. Рассмотрим более подробно работу элементов устройства управления в процессе включения-выключения СМЭМС-ключей. При включении одно-







Рис. 2. Фрагмент принципиальной электрической схемы управления матрицей СМЭМС-ключей

го из элементов матрицы электростатических ключей (ЭК) сначала происходит подача потенциала на затвор транзистора VT1. При этом транзистор открывается, потенциал  $U_{ynp}$  на электроде S1, который ранее был одинаков для обоих электродов ключа (S1, S2), за счет R1 изменяется относительно S2 и на электродах ключа обеспечивается разность потенциалов. Электроды соединяются. Затем (после необходимой паузы, определяемой счетчиком времени MCU) подается потенциал на затвор транзистора VT2. Транзистор открывается (ключ ЭК находится уже в замкнутом положении) и через нагрузку  $R_{\rm нагр}$  начинает протекать ток.

При отключении элемента матрицы ключей сначала снимается потенциал затвора транзистора VT2, а затем снимается потенциал затвора транзистора VT1 и электроды ключа размыкаются. Таким образом, используя устройство цифровой задержки включения тока нагрузки, возможно осуществлять бездуговую коммутацию нагрузки.

## 2. Мониторинг состояния СМЭМС-ключей

При использовании цифрового принципа управления коммутаторами возможно контролировать состояние их работы и автоматическое отключение при превышении критических параметров. Так, например, контроль падения напряжения на резисторе  $R^2$  позволяет контролировать значение протекающего тока и отключать его при превышении максимально допустимого значения. Также можно контролировать состояние данного ключа: отсутствие тока при наличии сигнала включения диагностируется как неисправность ключа. При наличии термодатчика в районе расположения ключа можно контролировать его температуру или температуру всей матрицы и при превышении максималь-



Рис. 3. Изображение окна программы управления и контроля коммутаторами

но допустимого значения отключать необходимый СМЭМС-ключ или группу ключей.

Связь компьютера с устройством управления и контроля матрицей СМЭМС-ключей осуществляется посредством USB-кабеля. Разработанное прикладное программное обеспечение предназначено для экстракции параметров лабораторных образцов матриц СМЭМС-ключей, а также для управления и контроля параметров и состояния элементов матриц СМЭМС-ключей. Число элементов матрицы составляло четыре ключа, однако в общем случае число элементов может быть не ограничено. Для микроконтроллера программное обеспечение написано на языке *C*, для ПК на языке *C*#.

Инструмент предоставляет следующие возможности:

- управление элементами матрицы СМЭМС-ключей;
- измерение тока, протекающего через элементы матрицы СМЭМС-ключей;
- проведение диагностики и вывод информации о состоянии элементов матрицы СМЭМС-ключей;
- установка порогов срабатывания температурной и токовой защиты матрицы СМЭМС-ключей;
- коррекция временной задержки подключения нагрузки к элементам матрицы СМЭМС-ключей;
- сохранение полученных результатов в текстовом формате (.txt) или формате .csv.

Для испытаний устройства управления и контроля коммутаторами использовали матрицу из четырех СМЭМС-ключей, подобных описанным в работе [4]. На рис. 3 представлено изображение окна монитора компьютера — интерфейса программного обеспечения управления матрицами СМЭМС-ключей.

В данном окне выводятся значения электрического тока, протекающего через каждый элемент матрицы СМЭМС-ключей, температура матрицы и состояние каждого ключа. В этом окне можно установить максимально допустимый ток, при превышении которого ключ будет автоматически переведен в состояние "Выключен", и задержку включения для каждого ключа. Также в этом окне осуществляется управление включением каждого ключа (канала). На рис. 3 видно, что один из ключей матрицы диагностируется как "Неисправен", по трем другим каналам протекает ток значением 1,3 А. Максимально допустимый ток имел значение 1,5 А, время задержки срабатывания 10 мс на каждом канале, максимально допустимая температура 80 °C.

### Заключение

Электростатические МЭМС-ключи, применяемые в коммутационных системах, имеют значительно меньшую потребляемую мощность по сравнению с электромагнитными реле. А по сравнению с полупроводниковыми устройствами коммутации МЭМС-ключи имеют мень-

шие токи утечек и более высокую радиационную стойкость. Однако они весьма чувствительны к искровым разрядам, возникающим в процессе включения-выключения, что требует применения устройств управления этими коммутационными элементами, обеспечивающими надежную работу МЭМС-ключей в течение длительного времени.

Цифровые устройства управления и контроля коммутаторами в отличие от аналоговых устройств позволяют обеспечивать бездуговую коммутацию элементов матрицы ключей, не требующей подстройки и регулировки задержки включения-выключения для каждого ключа. Кроме того, цифровые устройства управления коммутирующими элементами позволяют осуществлять контроль над основными параметрами коммутатора и автоматическую защиту его при превышении допустимых значений эксплуатационных параметров.

Используя микроконтроллер ATMEGA8A-16AU фирмы Atmel, а также многоканальный АЦП, было разработано устройство управления и контроля матрицей СМЭМС-ключей. Данное устройство включает цифроаналоговую схему управления данной матрицей, а также компьютерную программу, позволяющую задавать параметры работы отдельных элементов матрицы СМЭМС-ключей коммутатора и контролировать их состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП "Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники" на 2008—2015 годы, государственный контракт № 16.426.11.0054 от 28 апреля 2012 г.

#### Список литературы

1. **Chester C. Hongel.** Switch contact arc suppressor: пат. США № 4658320, Н 01 Н 9/30, НПК 361/13; 361/58, заявл. 08.03.1985, опубл. 14.04.1987.

2. Булгаков А. А. Устройство для защиты от искрения при включении: а. с. СССР № 907609, Н 01 Н 9/30, заявл. 26.06.1980, опубл. 23.02.1982.

3. Плотников В. И., Моисеев С. А. и др. Устройство для бездуговой коммутации электрической цепи: пат. РФ № 2228249, Н 01 Н 9/30, заявл. 14.07.2004, опубл. 27.04.2007.

4. Платонов В. В., Генералов С. С., Смехова М. И., Амеличев В. В., Поломошнов С. А. Электростатический МЭМС-ключ на структуре кремний — стекло // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 7. С. 43—47.

# *Б*иоэлектроника Bioelectronics

УДК 541.144;544.77

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

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА

Поступила в редакцию 02.09.2013

Рассмотрены методы получения мелкодисперсных наночастиц коллоидного серебра и области их практического применения в наноиндустрии, бионанотехнологии, медицине и смежных отраслях промышленности, в том числе в водообработке и водоочистке. Рассмотрены механизмы бактерицидного воздействия коллоидного серебра на микробную клетку с точки зрения адсорбционных, электростатических, ферментативных и мутагенных теорий. Показано, что эффекты коллоидного серебра определяются концентрацией, размерами и стабильностью наночастиц в водных растворах, которые получают с помощью различных физико-химических и биотехнологических методов.

Ключевые слова: коллоидное серебро, наночастицы, бионанотехнология, ионирование воды

## I. I. Ignatov, O. V. Mosin

## THE METHODS OF PREPARATION OF NANOPARTICLES OF COLLOID SILVER

In present review article methods of preparation of microdispersed colloid silver nanoparticles and scopes of its practical application in nanoindustry, bionanotechnology, medicine and allied industries, including water processing and water purification are considered. The mechanisms of bactericidal influence of colloid silver on a microbic cell are considered from the point of view of absorptive, electrostatic, enzyme and mutagen theories. It is shown that effects of colloid silver are defined by concentration, the sizes of nanoparticles and their stability in warer solutions, which are being prepared by means of various physico-chemical and biotechnological methods.

Keywords: colloid silver, nanoparticles, bionanotechnology, ionation of water

## Введение

Серебро (Ag) — металл с атомной массой 107,87 г/моль, относящийся к побочной подгруппе первой группы периодической системы Д. И. Менделеева, обладающий ярко выраженным физиологическим воздействием на организм и физическими свойствами, устойчивый к воздействию кислорода воздуха при комнатной температуре.

#### Основные физические свойства серебра

Атомная масса, г/моль	107,87
Плотность, г/см <sup>3</sup>	10,49
Температура плавления, °С	960,8
Температура кипения, °С	2210
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	104,5
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	0,234
Удельное электрическое сопротивление, Ом · мм <sup>2</sup> /м .	0,0162
Теплопроводность, Bt/(м · K)	418,7

Серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку (атомный радиус 0,144 нм, ионный радиус  $Ag^+ 0,113$  нм). Из-за наличия в воздухе сероводорода серебро со временем окисляется, покрываясь темным налетом сульфида серебра ( $Ag_2S$ ):

$$4Ag + O_2 + 2H_2S = 2Ag_2S + 2H_2O.$$

Из оксидов серебра устойчивыми являются оксид (I)  $Ag_2O$  и оксид (II) AgO. Оксид (I) образуется на поверхности серебра в виде тонкой пленки в результате адсорбции кислорода, которая увеличивается с повышением температуры и давления. Суспензия  $Ag_2O$  обладает антисептическими свойствами. При 200 °С  $Ag_2O$  разлагается. Водород, диоксид углерода, многие металлы восстанавливают  $Ag_2O$  до металлического Ag. Серебро проявляет устойчивость в кислотах: соляная, разбавленная серная кислота и "царская водка" на него не действуют, поскольку на поверхности металла образуется защитная пленка из хлорида серебра (AgCl). Серебро хорошо растворяется в азотной кислоте с образованием растворимого нитрата натрия (AgNO<sub>3</sub>):

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O.$$

Горячая концентрированная серная кислота растворяет серебро с образованием сульфата  $Ag_2SO_4$  (растворимость  $Ag_2SO_4$ , в воде 0,79 масс. % при 20 °С). В водных растворах (растворимость Ag - 0,04 мкг/л) ионы серебра  $Ag^+$  образуют устойчивые долгосохраняющие стабильность гидратированные ионы:

$$Ag[(H_2O)_2]^+ = 2H^+ + (Ag^+ + 2OH^-).$$

Этот процесс обусловлен свойством полярных молекул воды взаимодействовать друг с другом за счет межмолекулярных, диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей; в результате молекулы воды формируют вокруг ионов Ag<sup>+</sup> гидратированный водный слой, способный экранировать противоположно заряженные ионы от взаимодействия, поэтому последние приобретают повышенную устойчивость в водных растворах.

Широкий спектр противомикробного действия серебра, отсутствие устойчивости к нему у большинства патогенных микроорганизмов, низкая токсичность, отсутствие аллергенности, а также хорошая переносимость больными способствовали повышенному интересу к серебру во многих странах мира и созданию различных медицинских препаратов противовоспалительного, антисептического и бактерицидного действия на его основе, таких как протаргол, колларгол и др. [1]. В конце XIX столетия швейцарский ботаник К. Нагель [2] установил, что причиной бактерицидного воздействия серебра на клетки микроорганизмов являются ионы Ag<sup>+</sup>. Это явление обозначается олигодинамией (от греч. "олигос" — малый, следовый, и "динамос" — действие). Серебро проявляет олигодинамическое действие только в растворенном, ионизированном виде. Установлено, что наиболее сильным бактерицидным действием в ряду тяжелых металлов "медь, серебро, золото" обладает серебро, меньшим — медь и золото [3]. С. С. Боткин и А. П. Виноградов объяснили этот факт зависимостью биологических свойств микроэлементов от положения, занимаемого ими в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В работах Л. А. Кульского и других исследователей впоследствии было показано, что гибель микроорганизмов вызывают не только ионы Ag<sup>+</sup>, но и их диссоциированные соединения — вещества, способные распадаться в водных растворах на ионы [4].

Ионы серебра и его коллоидные растворы (суспензии мелкодисперстных наночастиц серебра) обладают бактерицидным, бактериостатическим, противовирусным, противогрибковым и антисептическим действиями в отношении более чем 500 патогенных микроорганизмов, дрожжевых грибов и вирусов [5]. Их антимикробный эффект несколько сильнее, чем у пенициллина, биомицина и других антибиотиков за счет ингибирующего действия на антибиотикоустойчивые штаммы бактерий [6]. Эффект уничтожения бактерий препаратами серебра в 1500 раз выше, чем фенолом в такой же концентрации, и в 3,5 раза выше, чем у сулемы. На многие патогенные микроорганизмы — золотистый стафилококк, стрептококк, вульгарный протей, синегнойную и кишечную палочки ионы Ag<sup>+</sup> оказывают противомикробное действие: от бактериостатического (способности ингибировать размножение микробов) до бактерицидного (способности уничтожать микробы) [7]. Выраженным противогрибковым действием серебро обладает в концентрации 0,1 мг/л: при микробной нагрузке 100 000 клеток на 1 л гибель патогенных дрожжевых грибов Candida albicans наступает через 30 мин после контакта с серебром.

Активность препаратов серебра напрямую зависит от концентрации ионов и наночастиц  $Ag^+$  в растворе: при концентрации  $Ag^+$  1 мг/л кишечная палочка погибает через 3 мин, при 0,5 мг/л — через 20 мин, при 0,2 мг/л — через 50 мин, при 0,05 мг/л — через 2 ч. Чувствительность к серебру у патогенных и непатогенных микроорганизмов она выше [8]. С учетом этого в нашей стране разработан способ лечения дисбактериозов различной этиологии методом полостного электрофореза раствором катионов  $Ag^+$  (концентрация — 500 мкг/л), позволяющий достичь стойкого терапевтического эффекта [9].

Имеются данные, что ионы Ag<sup>+</sup> обладают способностью инактивировать вирусы оспы, вируса гриппа A1, B, некоторые энтеро- и аденовирусы *in vitro* [10], оказывать терапевтический эффект при лечении вирусного энтерита, а также ингибировать вирус ВИЧ на начальной стадии развития [11]. Так, 1 мг/л серебра в водном растворе в течение 30 мин вызывает инактивацию вирусов гриппа A1, B, Митре и Сендай. При этом очевидно существенное преимущество использования коллоидного серебра Ag<sup>+</sup> по сравнению с традиционной антибиотикотерапией, так как серебро не оказывает побочных эффектов.

Серебро и его коллоидные растворы также являются эффективными бактерицидными средствами при непосредственном контакте с поверхностными ранами, воспаленными и гноящимися участками бактериального заражения [12]. Результаты применения коллоидных растворов серебра свидетельствуют об эффективности их применения при желудочно-кишечных заболеваниях, холециститах, инфекционных гепатитах, холангитах, панкреатитах, дуоденитах, кишечных инфекциях [13]. Раствор коллоидного серебра также можно применять при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, так как при этом уничтожаются бактерии Helicobacter pilori, обитающие на слизистых оболочках желудка и кишечника, ответственные за эрозивно-язвенные процессы в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) [14]. В отличие от ионного серебра, которое, попадая в ЖКТ, образует нерастворимые соли, выпадает в осадок и теряет свою бактерицидную активность, коллоидное серебро, стабилизированное в водных растворах, обладает большей устойчивостью и способно действовать в течение продолжительного времени.

Серебро как микроэлемент входит в состав тканей организма, желез внутренней секреции, мозга и печени. В организме человека содержится около 20 мкг серебра на 100 г сухого вещества [15]. По разным данным физиологическая норма содержания серебра составляет от 20 до 40 мкг [16].

Высокая биологическая активность микроэлементов в организме связана с их участием в синтезе ферментов и гормонов. В зависимости от концентрации в водных растворах ионы Ag<sup>+</sup> могут как стимулировать, так и ингибировать активность ряда ферментов. Под их влиянием почти в два раза усиливается интенсивность окислительного фосфорилирования в митохондриях головного мозга, увеличивается содержание нуклеиновых кислот, что улучшает снабжение клеток головного мозга кислородом [17]. При инкубации различных клеточных тканей в физиологическом растворе, содержащем 0,001 мкг Ag<sup>+</sup>, мозговая ткань поглощает на 24 % больше кислорода, миокард — на 20 %, печень — на 36 %, почки — на 25 %. Дальнейшее повышение концентрации ионов Ag<sup>+</sup> до 0,01 мкг снижает уровень поглощения кислорода клетками этих органов, что свидетельствует о регуляции энергетического обмена ионами Ag<sup>+</sup> по типу обратной связи. При изучении действия препаратов коллоидного серебра на организм человека отмечено их стимулирующее воздействие на функции кроветворения: в крови исчезают формы нейтрофилов, несколько увеличивается количество лимфоцитов и моноцитов, эритроцитов и гемоглобина при замедлении скорости оседания эритроцитов [18].

В последние годы в научной литературе появились сведения об иммуномодулирующих свойствах серебра [19]. Установлено, что в зависимости от концентрации серебро может стимулировать или подавлять фагоцитоз. Под влиянием серебра повышается количество иммуноглобулинов классов *A*, *M*, *G*, увеличивается содержание Т-лимфоцитов.

Существенным фактором использования серебра является то, что концентрации серебра 50...250 мкг/л, близкие к предельно допустимым, не оказывают негативного воздействия на организм [20]. При длительном поступлении ионного серебра  $Ag^+$  в организм происходит накопление его в тканях организма — аргирия, которая является следствием фотохимического восстановления катионов  $Ag^+$  [21]. Большое влияние на развитие аргирии оказывает индивидуальная предрасположенность организма к воздействию серебра, иммунный статус организма и другие факторы.

Вышеперечисленные факторы свидетельствуют о том, что серебро играет существенную роль в биохимических процессах и может рассматриваться как микроэлемент, необходимый для нормального функционирования внутренних органов и систем, а также как повышающее иммунитет средство, активно и целенаправленно воздействующее на патогенные микроорганизмы. Поэтому перспективны разработка и совершенствование новых бионанотехнологических подходов по получению монодисперсных наночастиц серебра для медицины, наноиндустрии и водообработки, а также изучение их наноструктуры и физико-химических свойств. Целью работы являлось рассмотрение механизмов биологического воздействия серебра на клетку, методов получения наночастиц серебра, а также поиск возможных областей их практического применения.

## Механизмы действия ионов серебра на микробную клетку

Среди многочисленных теорий (ферментативные, адсорбционные, электростатические, мутагенные), объясняющих механизм действия серебра на бактериальную клетку, наиболее распространенной в настоящее время является адсорбционная теория. Она состоит в том, что бактериальная клетка теряет жизнеспособность в результате взаимодействия электростатических сил, возникающих между обладающей отрицательным зарядом клеточной мембраной и положительно заряженными ионами  $Ag^+$  при адсорбции последних бактериальной клеткой [22].

Согласно современным представлениям, ионы серебра способны адсорбироваться бактериальной мембраной, реагируя с клеточной мембраной бак-



Рис. 1. Схема взаимодействия ионов серебра с микробной клеткой:

a— взаимодействие и<br/>онов серебра с мембранным белком пептидогликаном; <br/>  $\delta$ — процесс разрушения ионами серебра клеточной стенки

терий, состоящей из бактериальных белков — пептидогликанов — гетерополимеров *N*-ацетилглюкозамина и *N*-ацетилмурамовой кислоты, обеспечивающих механическую прочность и структурно-функциональные свойства мембран бактерий и простейших (рис. 1). В этом процессе ионы Ag<sup>+</sup>, взаимодействуя с карбоксильными и аминогруппами пептидогликанов, формируют металлопротеиновые комплексы, что является следствием изменения структуры и устойчивости пептидогликанов. Это лишает их способности транспортировать кислород внутрь бактериальной клетки, что приводит к кислородному голоданию и последующей гибели микроорганизма. Аналогичное ингибирующее воздействие оказывают катионы серебра и на дыхательные ферменты микроорганизмов, встраиваясь в реакционный центр ферментов и изменяя его. Поскольку мембрана клеток млекопитающих не содержит пептидогликаны, серебро на нее не действует.

Известно, что ионы серебра способны инактивировать некоторые ферменты посредством связывания с тиольными группами, в результате формируются сульфиды серебра. Ионы Ag<sup>+</sup> также реагируют с амино-, карбокси-, фосфатно- и имидазольными группами ферментов, ингибируя активность следующих ферментов: глюкозооксидазы, В-галактозидазы, лактат-дегидрогеназы и глутатион-пероксидазы [23].

В механизме бактерицидного воздействия серебра на микробную клетку немаловажную роль, по-видимому, также играют биохимические реакции, катализируемые ионами  $Ag^+$ , в том числе окисление цитоплазмы бактерий и ее последующее разрушение кислородом в присутствии ионов  $Ag^+$ . Некоторые авторы объясняют антимикробное действие серебра нарушением структурно-функцио-

нальных свойств ферментов, содержащих взаимодействующие с катионами серебра SH-, NH<sub>2</sub>- и СООН-групп, другие авторы — нарушением осмотического давления клетки в результате взаимодействия ионов Ag<sup>+</sup> с цитоплазмой [24].

Имеются данные, свидетельствующие о мутагенных свойствах ионов  $Ag^+$  — образовании металлокомплексов нуклеиновых кислот с ионами  $Ag^+$  и ионами других тяжелых металлов, например золота, вследствие чего нарушается пространственная структура ДНК и способность бактерий к делению [25]. Также допускают, что одной из причин противомикробного действия ионов серебра является ингибирование ионами  $Ag^+$  трансмембранного транспорта ионов Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> [26].

Таким образом, взаимодействие ионов серебра  $Ag^+$  с бактериальной клеткой носит комплексный, многофакторный характер, затрагивающий не только инактивирование ферментов, но и биохимические реакции, метаболизм, способность клеток к делению и др.

## Способы получения коллоидного серебра и его практическое использование

Создание наночастиц металлов, обладающих заданными размерами и физико-химическими свойствами в нанодиапазоне, является сегодня одной из динамично развивающихся областей современной нанотехнологии. Главной задачей является возможность получения мелкодисперсных наночастиц заданной размерности с необходимой устойчивостью в растворах к воздействию внешних факторов. В настоящее время предложено множество физических, химических, биохимических и смешанных методов получения коллоидных наноразмерных частиц серебра (в том числе криохимический синтез, криохимическое восстановление, вакуумное испарение, применение импульсных лазеров), основным из которых является метод химического восстановления. Наночастицы Ag<sup>+</sup> могут быть получены химическим восстановлением азотнокислого серебра боргидридом натрия в присутствии четвертичных солей дисульфида аммония. Устойчивые коллоидные растворы серебра могут быть получены за счет восстановления его солей водородом, гидразином и боргидридами в присутствии поверхностно-активных веществ, например, додецелсульфата натрия и др. В качестве структурообразующего агента при получении коллоидного наносеребра (рис. 2) часто используется мезопористый алюмосиликат (Na[AlSiO<sub>4</sub>), который получается путем гидролиза Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в присутствии C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr. Затем осуществляется полное удаление органических компонентов путем отжига в потоке кислорода. На



Рис. 2. Наночастицы серебра, зафиксированные на поверхности сферических частиц мезопористого алюмосиликата (Na[AlSiO<sub>4</sub>]). Ag[AlSiO<sub>4</sub>] получен путем гидролиза Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> в присутствии в качестве структурообразующего агента  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ . После гидролиза проведено удаление органических составляющих путем отжига в потоке кислорода. Для получения наночастиц серебра алюмосиликат пропитали раствором AgNO<sub>3</sub> и восстановили в потоке водорода [27]

конечном этапе алюмосиликат пропитывается раствором AgNO<sub>3</sub> и восстанавливается в потоке водорода с получением металлического Ag. Полученный нанокомпозит проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления метанола [27]. Наиболее широко метод химического восстановления используется при получении и стабилизации монодисперсных наночастиц металлов в жидкой фазе, в водных и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, боргидриды, гипофосфиты, формальдегиды. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. Данным методом могут быть получены наночастицы серебра размером 3,3...4,8 нм.

Для получения наночастиц серебра со средним размером 7 нм также используют фотохимическое восстановление нитрата серебра за счет облучения ртутной лампой в присутствии дендримеров — сильно разветвленных макромолекул, состоящих из центрального ядра, промежуточных повторяющихся единиц и концевых функциональных амино-(-NH<sub>2</sub>) и карбоксильных (-COOH) групп.

Наночастицы серебра со средним размером 3...4 нм могут быть получены с помощью биохимических и биотехнологических подходов в стабилизированных водных растворах AgNO<sub>3</sub> с использованием в качестве стабилизаторов и восстановителей органических соединений — желатина, глюкозы, декстрана или продуктов гидролиза клеточных стенок микроорганизмов [28]. Некоторые микроорганизмы и грибы способны при росте в присутствии катионов серебра продуцировать в цитоплазматическом пространстве плоские полиэдрические наночастицы серебра с размерами 50...100 нм. Кроме того, некоторые микроорганизмы способны к внеклеточному микробиологическому восстановлению водных растворов нитрата серебра с образованием наночастиц Ag<sup>+</sup> размерами 20...50 нм.

В последнее время получил широкое распространение электролитический способ получения растворов коллоидного серебра с размерами наночастиц 2...7 нм за счет пропускания постоянного тока через погруженный в воду серебряный или серебряно-медный электрод (анод) в апротонном растворителе тетрабутиламмония бромида в ацетонитриле [29]. В процессе электролиза происходит частичное растворение серебряного анода (нормальный электродный потенциал  $Ag = Ag^{+} + e^{-}$ равен 0,7978 В), в результате раствор насыщается ионами Ag<sup>+</sup>. При заданной силе тока и электрическом напряжении электрода концентрация полученного раствора Ag<sup>+</sup> определяется временем работы источника тока и объемом водного раствора, через который пропускается электрический ток.

Физико-химические свойства коллоидных наночастиц серебра определяются их агрегативной и седиментационной устойчивостью, а также возможностью их окисления кислородом воздуха. При этом устойчивость коллоидной системы наночастиц серебра зависит от исходной концентрации ионов серебра в растворах. Размеры наночастиц серебра, полученных различными методами, варьируют в пределах 3...100 нм. Их физические свойства в нанодиапазоне отличаются от свойств серебра, в частности, уменьшение размеров частицы приводит к снижению температуры плавления. Кроме того, наночастицы серебра имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая бактерицидное действие серебра, его адсорбцию клеткой и транспортировку через клеточную мембрану. Применение серебра в виде наночастиц позволяет снизить концентрацию серебра в сотни раз с сохранением бактерицидных свойств. В связи со способностью наночастиц серебра длительное время сохранять бактерицидные свойства экономически оправдано их использование в качестве добавок в водоэмульсионные краски, лаки, стиральные порошки, косметические кремы и другие материалы, что позволяет повысить эффективность их использования и увеличить сроки годности и хранения.

Выпускаемые отечественной промышленностью наноматериалы на основе стабилизированных в водных растворах коллоидных наночастиц серебра обладают присущим серебру противомикробным действием широкого фармакологического спектра

и по некоторым параметрам (способ получения, эффективность, доступность, низкая стоимость) превосходят зарубежные аналоги. В последнее время разработана научная база для создания новых отечественных наноматериалов на основе ионов Ag<sup>+</sup> с заданными антимикробными свойствами при незначительном изменении технологического процесса.

Наночастицы серебра могут быть использованы для модификации традиционных и создания новых нано- и биоматериалов: наносорбентов, наполнителей, покрытий, дезинфицирующих и моющих средств, в том числе зубных и чистящих паст, стиральных порошков, мыла, косметики и кремов. Покрытия и наноматериалы (композитные, текстильные, лакокрасочные, наноуглеродные, наносиликатные), модифицированные наночастицами серебра, могут найти применение в качестве профилактических антимикробных средств защиты в местах, где существует опасность распространения инфекций: на транспорте, на предприятиях общественного питания, в помещениях сельскохозяйственных и животноводческих компаний, в детских, спортивных и медицинских учреждениях. В комплексе с наноуглеродными и наносиликатными минералами наночастицы серебра целесообразно включать в наносорбенты на основе активированного угля, импрегнированного ионами Ag<sup>+</sup>, для очистки воды и уничтожения болезнетворных микроорганизмов в фильтрах систем кондиционирования воздуха, в бассейнах, душевых комнатах и других местах общественного пользования.

Другая перспективная сфера использования мелкодисперстных коллоидных наночастиц серебра — дезинфекция воды в процессах водоподготовки и водообработки. Многие международные авиакомпании используют водные растворы коллоидного серебра для защиты пассажиров от инфекций, в том числе дизентерии. В странах Западной Европы коллоидные растворы Ag<sup>+</sup> используются для дезинфекции воды в бассейнах. В России и за рубежом применяют фильтрующие сорбенты на основе активированного угля, импрегнированные ионами серебра Ag<sup>+</sup> для очистки и обеззараживания воды в домах и офисах. Большое практическое применение получили созданные в России промышленные и бытовые электролитические генераторы коллоидного серебра ("Дельфин" (ЗАО "Эко-Атом", Санкт-Петербург), "Невотон" (ООО "НПФ Невотон, Санкт-Петербург), "Георгий" (ОАО "Диод", Москва). С их помощью можно проводить эффективную подготовку воды и ее обеззараживание в бытовых условиях.

Содержание ионов серебра в питьевой воде регламентируется нормами СанПиН 2.1.4.1074—01 [30] (не более 0,05 мг/л  $Ag^+$  в воде).

Сферы использования коллоидного серебра:

- Хирургия (поражение костей, мышц, суставов, лимфатических узлов и других органов, обусловленное стрепто-стафило-пневмококковой инфекцией, туберкулезной палочкой и др.).
- Глазные болезни (конъюнктивит, кератит и другие воспалительные процессы).
- ЛОР-практика (поражение слухового прохода, воспаление среднего уха, фарингит, ларингит, гайморит, тонзиллит, различные формы ангины, гриппа и др.).
- Педиатрия (дезинфекция воды для купания детей, детские дерматозы и экземы).
- Внутренние заболевания (язва желудка и двенадцатиперстной кишки, хронический гастрит, энтерит и колит, эндокринологические заболевания и нарушения обмена веществ — сахарный диабет, диатезы).
- Инфекционные заболевания (дизентерия, брюшной тиф, скарлатина, дифтерия и др.).
- Гинекология (бактериальный вагиноз, воспалительные процессы слизистой оболочки матки, вызванные стрептококками слизистой оболочки гинекологической сферы).
- Кожные заболевания (фурункулез, грибковые поражения кожи).
- Стоматология (стоматит, гингивит и другие заболевания полости рта).
- Наружное применение (гнойные раны, гнойничковые заболевания кожи, ожоги, дерматозы, экземы, вульвагиниты, геморрой).
- Дезинфекция воды.
- Бытовое применение (консервирование напитков, соков, компотов, обеззараживание питьевой воды в эпидемиологически неблагоприятных районах, замачивание семян перед посадкой (на 2...3 ч), полив комнатных растений (для обеззараживания земли от микроорганизмов, плесени, грибков), длительное (до 2...3 недель) сохранение срезанных садовых цветов, дезинфекция посуды, раковин, ванн, санузлов.

## Заключение

Получаемые с помощью различных физико-химических и биотехнологических методов препараты на основе мелкодисперсных наночастиц коллоидного серебра обладают широким спектром бактерицидного, бактериостатического и антисептического действия. Они могут найти применение в различных отраслях медицины — для лечения и профилактики различных инфекционных заболеваний, в водоподготовке при обеззараживании питьевой воды, дезинфекции бассейнов и мест общего пользования, в косметологии — для создания стимулирующих кремов, в лакокрасочной промышленности — для производства бактерицидных водоэмульсионных красок и лаков, в производстве стиральных порошков, мыла и зубных паст, наполнителей, а также как компонент сорбционных фильтров на основе активированного угля для очистки воды и уничтожения болезнетворных микроорганизмов.

#### Список литературы

1. Савадян Э. Ш., Мельникова В. М., Беликова Г. П. Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков // Антибиотики и химиотерапия. 1989. № 11. С. 874—878.

2. **Nägeli K. W.** Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zelle // Neue Denkschr. Allgemein. Schweiz. Gesellsch. Ges. Naturwiss. 1893. Bd. XXXIII, Abt. 1. S. 134–139.

3. Shrestha R., Joshi D. R., Gopali J. et al. Oligodynamic fraction of silver, copper and brass on enteric bacteria isolated from water of Kathmandu Valley // Nepal Journal of Science and Technology. 2009. Vol. 10. P. 189–193.

4. **Кульский Л. А.** Серебряная вода. Киев: Наукова думка, 1987. 104 с.

5. Брызгунов В. С., Липин В. Н., Матросова В. Р. Сравнительная оценка бактерицидных свойств серебряной воды и антибиотиков на чистых культурах микробов и их ассоциациях // Научные труды. Казань: Изд-во Казанск. мед. ин-та, 1964. Т. 14. С. 121—122.

6. **Shahverdy A. R., Fakhimi A., Minaian S.** Synthesis and effect of silver nanopracles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus and Escherichia coli // Nanovedicine-Nanotechnology biology and medicine. 2007. Vol. 3, N 2. P. 168–171.

7. Landsdown A. B. G. Silver in healthcare: Its antimicrobial efficacy and safety in use. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. 217 p.

8. Белеванцев В. И., Бондарчук И. В. Очерк свойств серебра и его соединений // Применение препаратов серебра в медицине / Институт неорганической химии СО РАН. Новосибирск: Изд-во Новосибирского гос. ун-та, 1994. С. 89—95.

9. Мироненко Ю. П. Полостной электрофорез // Медицинская газета. 26 окт. 1971 г.

10. **Мироненко Ю. П.** Лечение гриппа ионизированными растворами металлического серебра // Химиопрофилактика и химиотерапия гриппа: Матер. 1-го Всесоюз. симп. по химиопрофилактике и химиотерапии гриппа. Ленинград, 23—25 июня 1971. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. С. 116—118.

11. Обухов А. В. Перспективы применения препаратов серебра для лечения ВИЧ-инфекции // Применение препаратов серебра в медицине. Препринт № 3. Новосибирск: Ин-т клинической иммунологии РАМН. Сиб. отд. РАН, 1994. С. 6—12.

12. Вицын Б. А., Осташевский А. Т., Благитко Е. М. Лечение больных хирургическим сепсисом внутривенным введением аммиачных растворов серебра // Хирургия. 1976. № 11. С. 129—132.

13. Глазов А. В., Керин В. В., Виноградова М. А. Местное комбинированное лечение гастродуоденальных язв растворами азотно-кислого серебра и низкоэнергетическим лазерным излучением // Современные вопросы лечебной и про-

филактической медицины. Тез. докл. М.: Наука, 1986. Вып. 3. С. 64—67.

14. Логинов А. Ф., Безлепко А. В., Цырик В. А. и др. Оценка эффективности применения ионов серебра в лечении язвенной болезни желудка и 12-перстной кишки // Возможности и перспективы агрессивной терапии и пластической реконструктивной хирургии. Тез. докл. научнопрактической конференции ГВКГ им. Н. Н. Бурденко. М.: ГВКГ им. Н. Н. Бурденко, 1999. С. 125—126.

15. Вайнар А. И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1960. 542 с.

16. Артемова А. Серебро исцеляет и омолаживает. М., Спб.: Диля, 2002. 142 с.

17. **Chappel J. B., Greville G. D.** Effect of silver ions on mitochondrial adenosinetri phosphates // Nature. 1954. Vol. 174. P. 930–931.

18. **Обухов А. В.** Влияние колларгола на иммунные реакции in vitro // Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова Сиб. отд. РАН, 1992. Т. 53. С. 53—56.

19. Вольский Н. Н., Селедцов В. И., Любимов Г. Ю. Иммуномодулирующие свойства препаратов коллоидного серебра // Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова Сиб. отд. РАН, 1992. С. 31—52.

20. Мосин О. В. Физиологической воздействие серебра на организм // Наноньюз. 2008. 16 июня.

21. Рощин А. В., Орджоникидзе Э. К. Серебро — некоторые аспекты его токсикокинетики // Гигиена труда и проф. заболеваний. 1984. № 10. С. 25–28.

22. Дондыш Л. М. Ингибирующее влияние серебра на некоторые ферментативные системы// Вопросы экзогенных и органических нервно-психических расстройств. Матер. науч. конф. Гос. НИИ психиатрии МЗ СССР. М.: Гос. НИИ психиатрии МЗ СССР, 1964. Вып. 2. С. 143—165.

23. **Ma S., Mu J., Qu Y., Jiang L.** Effect of refluxed silver nanoparticles on inhibition and enhancement of enzymatic activity of glucose oxidase // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. Vol. 345, N 1–3. P. 101–105.

24. **Woodward R. L.** Review of the bactericidal effectiveness of silver // Am. Water Works Association. 1963. Vol. 55, N 7. P. 881–886.

25. Крисс Е. Е., Яцимирский К. Б. Взаимодействие нуклеиновых кислот с металлами //Успехи химии. 1966. Т. 35. Вып. 2. С. 347—365.

26. Abramson J. J., Trimm J. L., Weden L. et al. Heavy metals induce rapid calcium release from sarcoplasmicreticulum vesicles isolated from skeletal muscule // Proc. nat. Acad. Sci. USA. 1983. Vol. 80, N 6. P. 1526–1530.

27. **Khaydarov R. A., Khaydarov R. R., Estrin Y.** et al. Silver nanoparticles: Environmental and human health impacts // Nanomaterials: Risk and Benefits (Series: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security). Netherlands: Springer Verlag, 2009. P. 287–299.

28. **Darroudi M., Ahmad M. B., Zamiri R.** et al. Time-dependent effect in green synthesis of silver nanoparticles // International Journal of Nanomedicine. 2011. Vol. 6. P. 677–681.

29. **Таранов Л. И., Филиппова И. А.** Серебряная вода. М., Спб.: Диля, 2002. 157 с.

30. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПин 2.1.4.1074—01 (с изменениями от 7 апреля 2009 г., 25 февраля, 28 июня 2010 г.). М.: Минздрав России, 2002, 62 с.

31. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПин-02 "Питьевая вода и водоснабжение населенных мест". М.: Минздрав России, 2002, 45 с.

# Применение MHCT *Application of* MNST

УДК 621.3.049.76/.774:681.5

А. В. Смирнов<sup>1</sup>, аспирант, А. И. Гребенников<sup>1</sup>, зав. лаб, А. Н. Грибов<sup>1</sup>, аспирант,

В. В. Симаков<sup>2</sup>, д-р техн. наук, доц., зав. каф., И. В. Синев<sup>1</sup>, ассистент,

**В. В. Кисин**<sup>1</sup>, д-р техн. наук, проф., e-mail: kisin@sgu.ru

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского"

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова (СГАУ)

## ОТКЛИК ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ МИКРОСИСТЕМЫ НА ЗАПАХ ПЕРЕГРЕТОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КАБЕЛЯ

Поступила в редакцию 16.09.2013

Показано, что анализ отклика газочувствительной микросистемы на изменение состава окружающей атмосферы, вызванное нагревом изоляции электрического кабеля, позволяет различать сорт изоляции перегретого кабеля.

Ключевые слова: газочувствительная микросистема, распознавание запахов, запись истории возгорания

A. V. Smirnov, A. I. Grebennikov, A. N. Gribov, V. V. Simakov, I. V. Sinev, V. V. Kisin

## GAS SENSOR MICROSYSTEM RESPONSE TO THE ODOR OF OVERHEATED ELECTRICAL WIRE INSULATION

We show that by analyzing the gas-sensitive microsystem response to the changes in environment atmosphere composition caused, for instance, by the heating of an electric cable, allows distinguishing between different types of cable isolation coatings.

Keywords: gas-sensitive microsystem, aroma sensing, ignition history monitoring

Для предотвращения возгораний на ранней стадии перспективно использование реагирующих на изменение состава окружающей атмосферы пожарных извещателей с полупроводниковым сенсором газа в качестве чувствительного элемента [1-3]. Сенсор представляет собой микросистему, которая может включать в себя нагреватель, датчик температуры, газочувствительный слой с системой контактов и схему предварительной обработки сигнала [4, 5]. Возможности таких микросистем значительно шире, чем выполнение только функции срабатывания на определенный уровень сигнала, вызванного изменением состава окружающей атмосферы. В частности, с их помощью можно распознавать запах дымов от горения сигареты, шерсти, хлопка и т. д. [6], т. е. записывать и анализировать историю возгорания. Решение последней задачи особенно важно для объектов, работающих в автономном режиме: образцов авиационной и космической техники, надводных и подводных судов и т. д.

В данной работе представлены результаты изучения отклика газочувствительной микросистемы на изменение состава окружающей атмосферы, вызванное газоотделением материала изоляции электрического кабеля при его перегреве. Кроме того, регистрировался отклик на изменение состава окружающей среды типичного промышленного пожарного оптико-электронного извещателя типа "ИП-212-3СУ" (ООО "Ирсэт-Центр", Россия), который мог быть включен в установку вместо газочувствительной микросистемы. В этом случае поток анализируемого газа не фильтровался от дыма, но масса исследовавшихся образцов, скорость нагрева и диапазон температур не отличались от эксперимента с мультисенсорной системой.

## Оборудование и методика эксперимента

Образцами для исследований служили два распространенных вида внешней изоляции электрического кабеля. В качестве образца № 1 была выбрана изоляция силового кабеля на основе изопреновых и бутадиеновых синтетических каучуков типа КГ 2×1,5 ТУ 3500-002 (ЗАО "Цветлит", Россия), в качестве образца № 2 — изоляция силового кабеля общего назначения на основе поливинилхлоридного пластиката типа ПВС 2×0,75 (ЗАО "Орловский кабельный завод", Россия).

Изменение состава атмосферы происходило вследствие выделения газов материалом изоляции электрического кабеля при его нагреве. Исследования проводили в диапазоне температур от 40...600 °C последовательно с помощью установки термогравиметрического анализа типа TGA Q500 (TA Instruments, США), сопряженной с инфракрасным (ИК) Фурье-спектрометром типа Nicolet 6700 (*Thermo* Scientific, США), и с помощью установки, схема которой представлена на рис. 1. ИК спектры поглощения снимали одновременно с измерением кривой потери массы в диапазоне частот  $400...4000 \text{ см}^{-1}$  и обрабатывали с помощью программы OMNIC 8.1 (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Частота измерения ИК спектров составляла примерно один спектр на 10 °С нагрева образца. В качестве газочувствительной микросистемы (рис. 1) использовали один из сегментов мультисенсорной системы, которую применяли в работе [6]. Температуру газочувствительного слоя на основе диоксида олова поддерживали на уровне 300 °C с точностью 0,3 %. Сопротивление сегмента мультисенсорной системы измеряли с помощью мультиметра типа Keithley-2000 (Keithley Instruments, CIIIA).



Рис. 1. Установка для исследования отклика газочувствительной микросистемы на изменение состава окружающей атмосферы: 1 — нагревательная камера; 2 — блок водяного охлаждения; 3 — фильтр; 4 —измерительная камера; 5 — мультисенсорная микросистема; 6 — канальный вентилятор; 7 — компьютер



Рис. 2. Зависимость скорости потери массы образца от его температуры: 1 -образец № 1; 2 -образец № 2

Отклик газочувствительной микросистемы определялся как отношение сопротивления газочувствительного слоя в воздухе  $R_0$  к сопротивлению R этого слоя в газовой пробе, содержащей продукты газоотделения при перегреве изоляции электрического кабеля. В установку термогравиметрического анализа загружали 0,125 г исследуемого материала при расходе газа-носителя через спектрометр 90 мл/мин, в установку для исследования отклика газочувствительной микросистемы — 1,5 г при расходе воздуха через измерительную камеру 1 мл/мин. Скорость нагрева образцов в обеих установках составляла 5 °/мин.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрии по производной для образцов № 1 и № 2, соответственно. Потеря массы образцов начиналась при температуре около 200 °С и продолжалась вплоть до 550...600 °С. Для образца № 1 наблюдалось два ярко выраженных максимума скорости потери массы при температурах около 380 и 470 °С, для образца № 2 — два максимума при температурах вблизи 310 и 460 °С. Предполагалось, что максимумы кривых скорости потери массы соответствовали максимумам скорости газоотделения. Так как положения максимумов и соотношение между их интенсивностями существенно различались, вид кривых рис. 2 позволял распознать, какой из исследуемых образцов подвергался нагреву.



Рис. 3. Отклик мультисенсорной микросистемы и изменение оптической плотности газоотделения образца № 1:

I — отклик микросистемы; 2, 3 — оптическая плотность на частотах 2930 и 1377 см<sup>-1</sup>, соответственно







На рис. 3 и 4 представлены отклик газочувствительной микросистемы и оптические плотности газовыделений образцов на двух частотах при разных температурах образцов. Из рис. 3 и 4 следует, что температуры, при которых наблюдаются максимумы поглощения газоотделения образцов для выбранных частот, согласуются с температурами, при которых отклик микросистемы также максимален. Следует учесть, что на одной и той же частоте поглощение может быть связано с разными веществами. Программное обеспечение OMNIC 8.1 инфракрасного спектрометра позволяло сравнивать полученные результаты с базой данных, содержащей спектры поглощения разных веществ. Вариант расшифровки спектров представлен в таблице.

Как следует из данных, приведенных в таблице, состав выделяющейся смеси газов изменяется с увеличением температуры образцов материала электрической изоляции, т. е. наблюдается эволюция запаха нагретой изоляции. Причем газоотделения образцов № 1 и № 2 существенно различаются.

И для образца № 1 и для образца № 2 наблюдалось, по меньшей мере, два хорошо выраженных максимума зависимости отклика газочувствительной микросистемы от температуры нагреваемого материала: один — при температуре в интервале 300...450 °С, другой — в интервале 450...500 °С. Структура максимумов у разных образцов была разной. Однако более четко особенности отклика газочувствительной микросистемы на изменение состава окружающей атмосферы проявляются в соотношениях между интенсивностями максимумов. Для образца № 1 низкотемпературный максимум отклика был в 2 раза больше высокотемпературного, а для образца № 2 — в 4 раза меньше. Это соотношение может быть использовано в качестве признака распознавания для материала изоляции электрического кабеля, который подвергается перегреву.

Температура образца, °С	Возможные выделения образца № 1	Возможные выделения образца № 2
200250	Дисульфид углерода	Транс-2 гексан; транс-4-октен; декалин; 1-октанол; 1-фенилгексан; гептан
312		Транс-2 гексан; транс-4-октен; декан; гексан; фталевый ангидрид; 1,3-дигидро-1,3-ди- оксоизобензофуран; этилгексановый ангидрид; декановый ангидрид
386	1,4-диметилциклогек- сан; ундекан; (Е)-2-нонен; в-транс-нонен	
464	1,4-диметилциклогексан; метилциклогексан	2-этилгексановый ангидрид; дибутилфталат
524	Эйкозан; декалин	

Результаты расшифровки спектров поглощения газоотделения образцов с помощью программы OMNIC 8.1

Промышленный пожарный оптико-электронный извещатель срабатывал в случае эксперимента с образцом № 1 при температуре образца, равной 396 °С, и не срабатывал во всем диапазоне исследованных температур для образца № 2. В то же время, как следует из данных, приведенных на рис. 3 и 4, заметный отклик микросистемы наблюдался для обоих образцов при температуре ниже 250 °С.

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована возможность применения газочувствительной микросистемы для записи динамики перегрева изоляции электрического кабеля, что может быть использовано при анализе истории возгорания.

Работа выполнена при поддержке гранта № 13-08-00678 Российского фонда фундаментальных исследований и гранта № А/11/73956 совместной программы "Михаил Ломоносов III" Министерства образования и науки Российской Федерации и Немецкой службы академических обменов (DAAD).

#### Список литературы

1. Васильев А. А., Олихов И. М., Соколов А. В. Газовые сенсоры для пожарных извещателей // Электроника: НТБ. 2005. № 2. С. 24—27.

2. **Paczkowska S., Paczkowska M., Dippela S.** et al. The olfaction of a fire beetle leads to new concepts for early fire warning systems// Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. Vol. 183. P. 273–282.

3. Hoefer U., Gutmachera D., Wollenstein J. Gas sensor technologies for fire detection // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. Vol. 175. P. 40–45.

4. Chen S.-J., Hovde D. C., Peterson K. A., Marshall A. W. Fire detection using smoke and gas sensors // Fire Safety Journal. 2007. Vol. 42. № 8. P. 507—515.

5. Федоров А. В., Членов А. Н., Лукьянченко А. А. и др. Системы и технические средства раннего обнаружения пожара: Монография. М.: Академия ГПС МЧС России, 2009. 158 с.

6. Симаков В. В., Смирнов А. В., Кисин В. В. и др. Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной системы // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 9. С. 49—54.

#### For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

The journalis published since November 1999. Editor-in-Chief Professor Petr P. Maltsev, Deputy Editor-in-Chief Professor Victor V. Luchinin (Russia), Deputy Editor-in-Chief Professor Michael S. Shur (USA)

ISSN 1813-8586.

Address: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru; http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/

Please see previous journal's issues at our website (http://novtex.ru/nmst) For any further information, please contact us by e-mail: nmst@novtex.ru

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор М. Г. Джавадян

Сдано в набор 19.12.2013. Подписано в печать 24.01.2014. Формат 60×88 1/8. Заказ MC214.

Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз».

Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1.

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 2, 2014 –