НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 3(164) ✧ 2014

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

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

Издается с 1999 г.

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. (Беларусь)
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.

Редакция:
Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:
Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Бабаевский П. Г., Жукова С. А., Обижаев Д. Ю., Гринькин Е. А., Турков В. Е., Резниченко Г. М., Рискин Д. Д., Бычкова Ю. А. Вакуумплотное матричное корпусирование сенсорных микроэлектромеханических систем (аналитический обзор). Часть 1. Процессы соединения и разрезания пластин, локальная герметизация (вакуумное капсулирование) чувствительных элементов сенсорных микроэлектромеханических систем . . . 3

Ларчиков А. В., Беклемышев В. И., Махонин И. И., Филиппов К. В. Формирование наноструктурных покрытий на поверхностях трения машин и механизмов . . . 13

Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Романов А. В. Влияние внешних воздействий на сверхвысокочастотные характеристики композитных материалов с включениями из углеродных нанотрубок . . . 19

Побойкина Н. В. Использование алмаза в качестве теплоотводящего элемента: методы и устройства выравнивания алмазных пленок и пластин . . . 23

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Амеличев В. В., Генералов С. С., Якухина А. В., Шаманаев С. В., Платонов В. В. Конструкция и технология изготовления матрицы силовых микроэлектромеханических ключей . . . 28

Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э. Исследование токовой нестабильности в образцах, содержащих нанонити из атомов олова, встроенные в кристалл арсенида галлия . . . 32

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Джашитов В. Э., Панкратов В. М. Блок микромеханических чувствительных элементов с реверсивной системой терморегулирования на модуле Пельтье . . . 35

Есман А. К., Кулешов В. К., Зыков Г. Л., Залесский В. Б. ИК приемник на основе перехода Шоттки с резонансными нано- и микроструктурами . . . 44

БИОЭЛЕКТРОНИКА

Игнатов И. И., Мосин О. В. Структурные модели воды, описывающие циклические нанокластеры. . . . 47

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

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANO- and MICROSYSTEM TECHNIQUE

NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

№ 3 (164) 2014

Published since November 1999

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 V. 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.)
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:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

Chugunova A. V.
Grigorin-Ryabova E. V.

CONTENTS

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Babaeyevsky P. G., Zhukova S. A., Obizhaev D. Y., Grinkin E. A., Turkov V. E., Reznichenko G. M., Riskin D. D., Bychkova Y. A. MEMS Sensor Vacuum Wafer Level Packaging (Analytical Review). Part 1. Wafer Bonding and Dicing Technologies. Local Hermetic Sealing (Vacuum Encapsulation) of MEMS Sensor Sensitive Elements . . . 3

Larchikov A. V., Beklemyshev V. I., Makhonin I. I., Filippov K. V. Formation of Nanostructured Coatings on the Friction Surfaces of Machines and Mechanisms. . . . 13

Usanov D. A., Skripal A. V., Romanov A. V. Effect of the External Influences on the Microwave Characteristics of the Composite Materials with Inclusions Made of Carbon Nanotubes. . . . 19

Poboykina N. V. The Use of Diamond as a Heat Sink Element: Methods and Devices of Growing Diamond Films and Plates. . . . 23

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Amelichev V. V., Ceneralov S. S., Yakukhina A. V., Shamanaev S. V., Platonov V. V. The Design and Technology of the Matrix of Power Microelectromechanical Keys . . . 28

Senichkin A. P., Bugaev A. S., Yachmenev A. E. Investigation of the Current Instability Appearing while Apply Direct Current Perpendicularly to the Nanowires Inserted in the CaAs Crystal . . . 32

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Dzhashitov V. E., Pankratov V. M. The Unit of Micromechanical Sensors with the Reversible Thermal Control System on Peltier's Module . . . 35

Esman A. K., Kuleshov V. K., Zykov G. L., Zalesski V. B. Infrared Detector on the Basis of the Schottky Junction with the Resonance Nano- and Microstructures. . . . 44

BIOELECTRONICS

Ignatov I. I., Mosin O. V. Mathematic Models, Describing Cyclic Water Nanoclusters . . . 47

УДК 531.76

П. Г. Бабаевский[2], д-р техн. наук, проф., зав. каф., **С. А. Жукова**[1], канд. техн. наук, нач. комплекса, **Д. Ю. Обижаев**[1], канд. техн. наук, зам. нач. отд., **Е. А. Гринькин**[1], канд. техн. наук, нач. лаб., **В. Е. Турков**[1], канд. физ.-мат. наук, нач. центра, **Г. М. Резниченко**[2], канд. техн. наук, доц., **Д. Д. Рискин**[1], вед. инженер, **Ю. А. Бычкова**[1], инженер, e-mail: lulia@mail.ru

[1] Государственный научный центр Российской Федерации "Центральный научно-исследовательский институт химии и механики имени Д. И. Менделеева", г. Москва

[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "МАТИ—Российский государственный технологический университет имени К. Э. Циолковского", г. Москва

ВАКУУМПЛОТНОЕ МАТРИЧНОЕ КОРПУСИРОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

ЧАСТЬ 1. ПРОЦЕССЫ СОЕДИНЕНИЯ И РАЗРЕЗАНИЯ ПЛАСТИН, ЛОКАЛЬНАЯ ГЕРМЕТИЗАЦИЯ (ВАКУУМНОЕ КАПСУЛИРОВАНИЕ) ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СЕНСОРНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Поступила в редакцию 28.11.2013 г.

Данный обзор посвящен обобщенному анализу способов и проблем вакуумплотного корпусирования сенсорных МЭМС, в первую очередь, соединения элементов корпусов и подложек, их разделения, формирования электрических выводов, контактов и соединений, обеспечения, сохранения и контроля вакуума в рабочих полостях. Первая часть обзора посвящена обобщенному анализу особенностей и возможностей наиболее эффективных процессов соединения кремниевых пластин между собой и с пластинами из других материалов, разрезания пластин и вакуумного капсулирования МЭМ ЧЭ в рабочих полостях. Анализ показывает, что наибольшие возможности при производстве вакуумплотных сенсорных МЭМС обеспечивает использование металлических соединительных слоев, в первую очередь, из эвтектических сплавов золота и низкотемпературных припоев.

Ключевые слова: *сенсорные МЭМС, чувствительные элементы, корпусирование на уровне пластин, соединение пластин, разрезание, вакуумное капсулирование*

P. G. Babayevsky, S. A. Zhukova, D. Y. Obizhaev, E. A. Grinkin, V. E. Turkov, G. M. Reznichenko, D. D. Riskin, Y. A. Bychkova

MEMS SENSOR VACUUM WAFER LEVEL PACKAGING (ANALYTICAL REVIEW)

PART 1. WAFER BONDING AND DICING TECHNOLOGIES, LOCAL HERMETIC SEALING (VACUUM ENCAPSULATION) OF MEMS SENSOR SENSITIVE ELEMENTS

This review is devoted to a general analysis of the vacuum-tight wafer level packaging of MEMS sensors, first of all, connections of the elements of cases and substrates, formation of electric leads, contacts and interconnections, plate dicing, practice of vacuum preservation and control in the working cavities. The first part of it contains a description of the specific features and possibilities of most effective silicon wafer and glass plate bonding processes, the plate dicing and vacuum encapsulation of MEMS sensitive elements in the workings cavities. The greatest opportunities in manufacture of the vacuum-tight MEMS sensors are ensured by the use of metallic seal bonding solder alloys, primarily eutectic gold alloys and low-temperature solders.

Keywords: *MEMS sensors, sensitive elements, wafer level packaging, plate bonding, dicing, vacuum encapsulation*

Введение

Технологии производства и практическое применение сенсорных микроэлектромеханических систем (С МЭМС), основными компонентами которых являются микроэлектромеханические чувствительные элементы (МЭМ ЧЭ) и интегральные схемы специализированного назначения (ИССН) (*Application-Specific Integrated Circuits, ASIC, Read Out Integrated Circuits, ROIC*) и которые выполняют различные функции в различных условиях и средах, в настоящее время развиваются чрезвычайно интенсивно. К основным типам таких систем относятся датчики движения (микроакселерометры и микрогироскопы), высокодобротные резонаторы, датчики давления и ИК сенсоры, или болометры. Они вносят основной вклад в совокупный среднегодовой темп роста инвестиций в разработку и производство МЭМС, который за последнее десятилетие составил 15 % при общем рынке больше 8 млрд долл. Основой их разработки и производства послужила кремниевая технология микроэлектроники, в которой конструкции защитных корпусов ИС в сочетании с электрическими выводами, контактами и соединениями стандартизованы (ГОСТ 17-467—88). Каждый тип С МЭМС производят по собственной технологии, и он выполняет строго определенную функцию, работая в специфических условиях, поэтому к этим системам предъявляют уникальные требования по эксплуатации и для них отсутствуют единые и общепринятые требования к конструкциям корпусов и методам корпусирования [1—18].

Принципиальные отличия корпусирования С МЭМС от стандартных ИС обусловлены необходимостью контакта МЭМ ЧЭ с внешней средой через различные интерфейсы (электрические, оптические, тепловые, механические, химические) или их сочетания. При этом корпус С МЭМС должен выполнять свои основные функции: защиту устройства от воздействия окружающей среды и обеспечение заданных внутренних условий его работы. Он также должен обеспечивать защиту окружающей среды от воздействия на нее материалов и работы устройства. Защитная функция корпуса С МЭМС включает в себя, прежде всего, надежную механическую защиту, предотвращающую деформирование и нарушение целостности структуры, а также электрическую изоляцию и защиту от воздействия электромагнитных полей и высокоэнергетических излучений, электролитов и влаги, нагревания и агрессивных химических реагентов для предотвращения нежелательных эффектов. Обеспечение внутренних условий работы С МЭМС связано, в первую очередь, с изоляцией МЭМ ЧЭ от воздействия веществ окружающей среды, т. е. с обеспечением герметичности рабочей полости и сохранения требуемого состава среды в рабочей полости, обычно высокого или даже сверхвысокого вакуума. Защита окружающей среды от воздействия С МЭМС заключается в выборе материалов, не взаимодействующих с ней, исключении выделения устройством токсичных продуктов и обеспечении его стерильности.

Корпусирование вообще, а вакуумплотное в особенности, является наиболее сложным и дорогим этапом технологического процесса производства С МЭМС: до 80 % стоимости их производства определяется затратами на корпусирование, причем любой процесс его реализации влияет на характеристики устройств, что необходимо учитывать при проектировании и производстве.

Корпусирование С МЭМС обычно реализуется двумя путями, изображенными на рис. 1, *а*, *б*.

1. На уровне отдельных элементов (уровень L_0 — *Die-Level Package*, *DLP*, *Chip Scale Package CSP*) (рис. 1, *а*, см. вторую сторону обложки). При этом кремниевую пластину с изготовленными и закрепленными (за счет создания и сохранения поддерживающего жертвенного слоя) МЭМ ЧЭ разрезают на отдельные элементы, которые затем высвобождают удалением жертвенного слоя и корпусируют отдельно или в сочетании с электронными и другими компонентами, обычно в достаточно большом керамическом корпусе. Корпусирование отдельных чипов после высвобождения МЭМ ЧЭ может быть произведено непосредственно на пластине с последующим их разделением.

2. На уровне пластин, или матричное корпусирование (уровень L_1 — *Wafer-Level Package*, *WLP*) (рис. 1, *б*, см. вторую сторону обложки). В этом случае базовая (матричная) кремниевая пластина с изготовленными и высвобожденными МЭМ ЧЭ, в отдельных случаях с их предварительной локальной вакуумной изоляцией (капсулированием) в рабочей полости, после или одновременно с формированием электрических выводов и соединений и сочетанием с электронными и другими компонентами соединяется с другой пластиной (крышкой). Соединенные пластины затем разрезают на отдельные элементы, которые окончательно дорабатывают на уровне чипа.

Благодаря возможности резкого уменьшения размеров МЭМС и обеспечения их повышенных характеристик при увеличении производительности и снижении стоимости метод матричного корпусирования в настоящее время является наиболее эффективным и перспективным. Сочетание этого метода с созданием внутрикремниевых соединений по технологии *TSV* (*Through-Silicon Vias*) увеличивает возможности дальнейшей миниатюризации МЭМС. Так, при использовании кремниевых пластин диаметром 200 мм удается корпусировать до 5 тыс. датчиков, формируемых на одной пластине [2]. Однако развитие технологии матричного корпусирования применительно к производству С МЭМС встречает большие трудности. Предшествующая корпусированию интеграция микроме-

ханического и других компонентов С МЭМС, хотя и является самостоятельной задачей, но ошибки в позиционировании компонента, даже незначительное их смещение от заданного положения, могут привести к их разрушению при корпусировании. Кроме того, соединяемые материалы должны иметь минимальную разницу значений коэффициентов термического линейного расширения. Рассогласование коэффициентов термических расширений конструктивных материалов подложки и корпуса вызывает механические напряжения в структуре устройства и снижает его надежность.

Во всех случаях выбираемая конструкция корпуса, способ корпусирования и используемые материалы должны обеспечивать высокую механическую, термическую и коррозионную стойкость, герметичность, заданную форму конструкции, модульность и интегрированность, минимальные размеры и массу, легкость установки и извлечения С МЭМС, а также выполнять другие, часто уникальные требования, например, обеспечивать повышенную тепло- и виброизоляцию или охлаждение устройства. При этом требуется нахождение оптимального соотношения между стоимостью корпусирования и обеспечением его основных функций.

Конструкциям корпусов и технологиям корпусирования С МЭМС различного типа посвящено большое число патентов (так с 2001 по 2010 год в США было выдано более 140 патентов, в Японии — более 80 и в мире в целом — более 240 патентов по данной тематике), а их исследованиям и разработкам — бесчисленное множество научно-технических публикаций, в том числе монографий и обзоров [1—16]. Тем не менее обобщение и анализ многих проблем вакуумплотного корпусирования С МЭМС, в первую очередь, соединения элементов корпусов и подложек С МЭМС, их разделения, формирования электрических выводов, контактов и соединений, обеспечения, сохранения и контроля вакуума в рабочих полостях, и возможностей их решения, особенно в русско-язычной литературе, описаны явно недостаточно. Данный обзор посвящен обобщенному анализу этих проблем применительно к выбору и реализации технологий вакуумплотного корпусирования С МЭМС на уровне пластин (матричного корпусирования). В первой части обзора рассмотрены особенности и возможности наиболее эффективных процессов соединения кремниевых пластин между собой и с пластинами из других материалов, разрезания пластин и вакуумного капсулирования МЭМ ЧЭ в рабочих полостях. Вторая часть обзора посвящена методам и проблемам формирования вакуумплотных электрических выводов к контактным площадкам, сохранения и контроля вакуума в рабочих полостях С МЭМС, а также общим тенденциям развития технологии корпусирования С МЭМС.

1. Процессы вакуумплотного соединения пластин между собой

1.1. Электростимулированное (анодное) соединение (сращивание) стеклянных и кремниевых пластин

На рис. 2 показаны схема и механизм анодного соединения пластин стекло—кремний. К приведенным в контакт при температуре около 400 °С полированным пластинам кремния и высоконатриевого стекла прикладывается постоянное напряжение порядка 1000 В. Мигрирующие в слое стекла к зоне контакта с кремнием ионы кислорода образуют прочные Si—O—Si связи, обеспечивая химическое соединение стекла с кремнием. При этом соединение начинается в точке электрического контакта, и фронт (граница возникающей зоны) соединения движется от этой точки (рис. 3, см. вторую сторону обложки). Формирование и движение фронта соединения очень чувствительны к шероховатости поверхностей: около выступов на контактирующих поверхностях могут возникать несколько зон соединения, что приводит к его негомогенности.

К преимуществам анодного соединения пластин кремния и стекла относится формирование прочной связи между пластинами при сравнительно низкой температуре, что позволяет предварительно наносить на пластины слои металлов заданной геометрии, а также высокая герметичность образующегося соединения. К недостаткам этого способа относится высокое прикладываемое на-

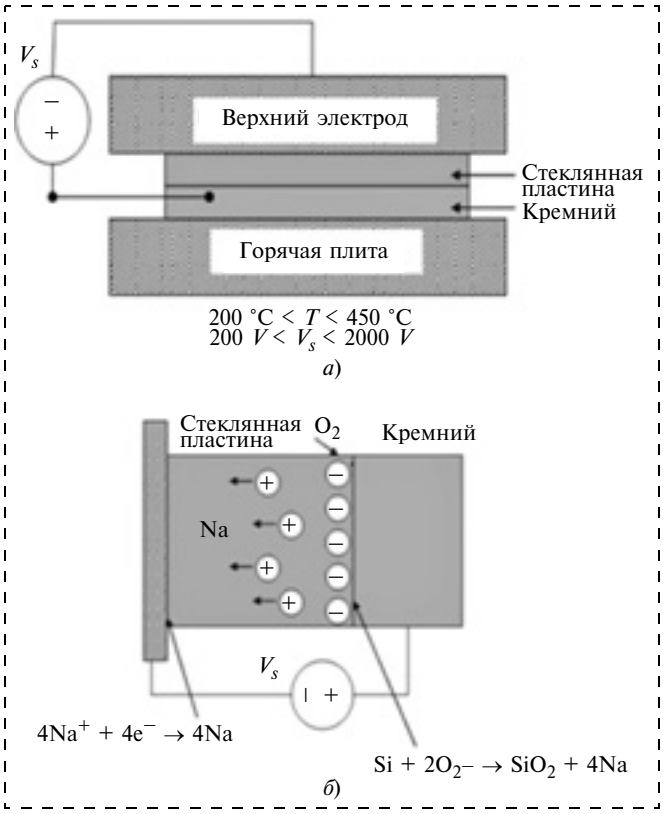

Рис. 2. Схемы реализации (*а*) и механизма (*б*) анодного соединения стекло—кремний [2]

пряжение и высокое содержание ионов натрия в стекле, что может приводить к повреждению и загрязнению КМОП-устройств и КМОП-пластин соответственно. Кроме того, несмотря на высокую герметичность образующегося соединения, обеспечить высокий вакуум при таком соединении трудно, вследствие достаточно высокого газовыделения натрий-силикатного стекла.

1.2. Химическое сращивание (сплавление, fusion) кремниевых пластин

На рис. 4, *а*, *б* показаны схемы процесса химического соединения кремниевых пластин и их микрофотография после сплавления (рис. 4, *в*).

В этом процессе чистые и гладкие (шероховатость меньше 5 нм) поверхности кремниевых пластин, гидрофильно или гидрофобно активированные, соединяются за счет ван-дер-ваальсовских или водородных связей при сравнительно низкой температуре (порядка 200...400 °С). Затем пластины подвергают высокотемпературной термообработке (отжигу) при температуре порядка 1000 °С с образованием связей Si—O—Si (в случае гидрофильно активированных поверхностей) или Si—Si (в случае гидрофобно активированных поверхностей). На рис. 5 схематически показано гидрофильное и гидрофобное активирование поверхности кремния с последующим образованием химических Si—O—Si и Si—Si связей соответственно.

Гидрофильное активирование кремниевых пластин, осуществляемое при очистке их поверхности стандартным методом RCA, приводит к образованию Si—OH-групп, которые способны образовывать прочные межмолекулярные (водородные) связи между собой и сохранять связанными молекулы воды даже после тщательной сушки пластин, а в процессе высокотемпературного отжига образовывать химические ионно-ковалентные Si—O—Si связи. При гидрофобном активировании кремниевой пластины ее обрабатывают плавиковой (фтористоводородной) кислотой HF, что сопровождается образованием групп Si—H—H и Si—H—F, образующих между собой слабые межмолекулярные (ван-дер-ваальсовские) связи и прочные химические связи Si—Si только при высокотемпературном отжиге.

На рис. 6 приведены изображения в ИК-излучении распространения фронта зоны химического

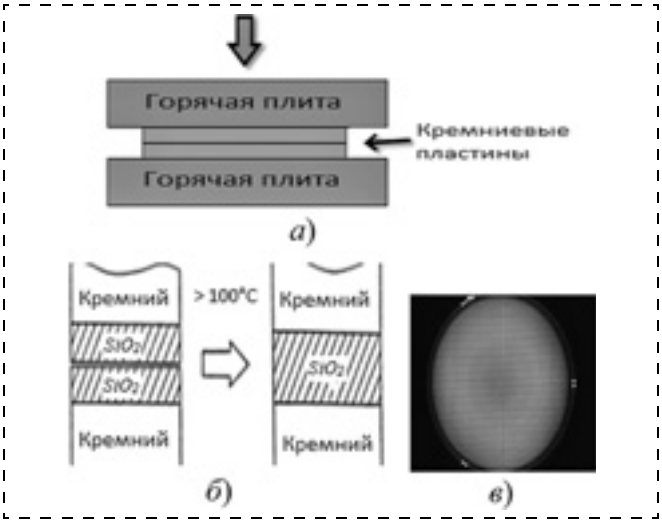

Рис. 4. Схема процесса химического сплавления кремниевых пластин (*а*), схема формирования соединения при гидрофильном активировании поверхностей (*б*) и микрофотография соединенных пластин (*в*) [2]

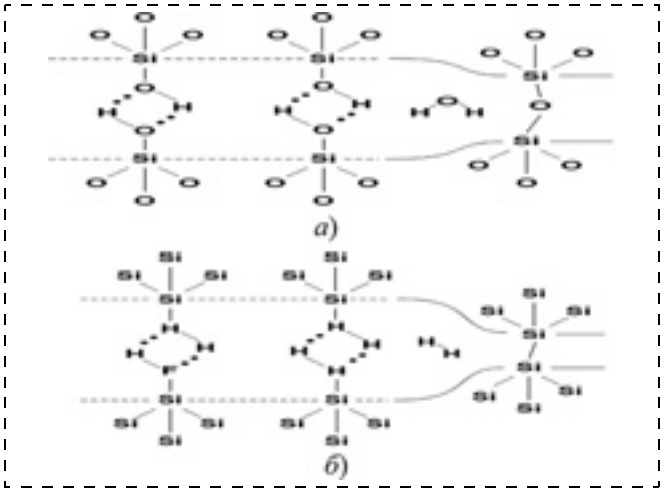

Рис. 5. Схемы образования Si—O—Si (*а*) и Si—Si (*б*) связей при химическом соединении гидрофильно и гидрофобно активированных поверхностей кремниевых пластин соответственно [2]

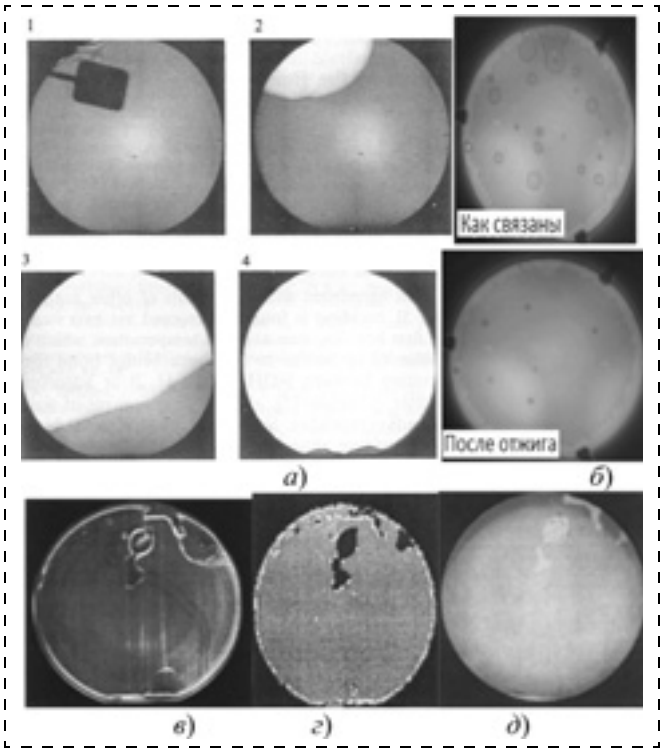

Рис. 6. Изображения в ИК-излучении распространения фронта зоны химического сплавления пластин кремния при высокотемпературном отжиге (*а*) и вид пластин после низкотемпературного соединения (*б*, вверху) и после высокотемпературного отжига (*б*, внизу); изображение дефектов в таком соединении в рентгеноскопическом (*в*), акустическом (*г*) и ИК (*д*) методах дефектоскопии [1]

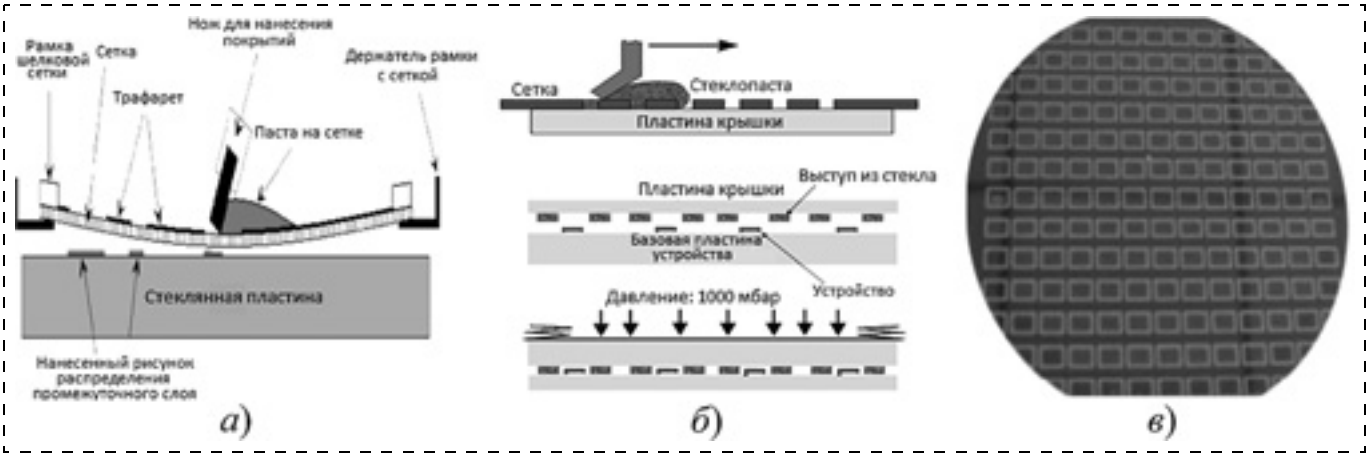

Рис. 7. Схема нанесения суспензии стеклопорошка (пасты) на стеклянную пластину методом шелкотрафаретной печати (*а*), полная схема матричного корпусирования с помощью стеклопасты (*б*) и фотография соединенных пластин (*в*) [2, 10]

соединения пластин кремния при высокотемпературном отжиге и их вид после первичного низкотемпературного соединения (рис. 6, *б* вверху) и после высокотемпературного отжига (рис. 6, *б* внизу). На фотографии исходно соединенных пластин видно большое количество воздушных включений, вероятнее всего обусловленных наличием на поверхности выступов или частиц пыли. При высокотемпературном отжиге в вакууме количество и размеры воздушных включений резко уменьшается (см. рис. 6, *б*).

К основным преимуществам метода химического сращивания кремниевых пластин, на одной из которых изготовлены элементы С МЭМС, а на другой — соответствующие элементы их корпусов, относятся очень высокая прочность соединения, отсутствие промежуточных слоев, эффективные способы поверхностной активации с очисткой и полированием (стравливанием шероховатости) поверхности, а также одинаковые термические коэффициенты расширения соединяемых пластин. Недостатки метода обусловлены очень высокими требованиями к чистоте и гладкости поверхности и высокая температура термического отжига для обеспечения требуемого качества соединения. Снижение этой температуры с 1000 до 400 °С может быть достигнуто предварительной обработкой поверхностей высокочастотной (13,56 МГц) плазмой в среде кислорода, азота, воздуха, аммиака и других газов с активацией поверхности кремниевых пластин, подобной гидрофильной активации.

1.3. Соединение с использованием непроводящего электрический ток промежуточного слоя (суспензий стеклопорошка, других неорганических электроизоляционных материалов)

В качестве материалов для диэлектрической изоляции в технологии производства и корпусирования С МЭМС наиболее часто используют стекла (*Pyrex*, *Corning*, ЛК105), оксид кремния (SiO_2), нитрид кремния (Si_3N_4), оксид алюминия (Al_2O_3), оксид циркония (ZrO_2), шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$). Данные о некоторых основных свойствах этих материалов приведены в табл. 1.

В настоящее время при корпусировании МЭМС-структур на уровне пластин с созданием электроизолирующего слоя наиболее часто используется соединение с помощью суспензии (пасты) на основе стеклопорошка (фрита). Суспензия (паста) порошка стекла с повышенным содержанием свинца (пониженной температурой сплавления) в растворителе, обеспечивающем текучесть суспензии, содержит также добавку (наполнитель) для согласования термических коэффициентов расширения (ТКР) соединяемых пластин и промежуточного соединительного слоя. Суспензию наносят на пластину методом шелкотрафаретной печати через мелкоячеистую шелковую сетку, на которую нанесен соответствующий рисунок распределения промежуточного слоя с учетом элементов МЭМС или корпусирования, с помощью ножа для нанесения покрытий (рис. 7).

Таблица 1

Свойства материалов, используемых для диэлектрической изоляции в технологии производства и корпусирования МЭМС-структур

Свойства	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	$MgO \cdot Al_2O_3$	ЛК105
КТЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}$ K^{-1}	48,0...62,5	27	66,8...79,9	91	129	35
Удельная теплоемкость c_p, кДж/(кг · К)	44,6	—	79,0	55,9	32,1	60,4
$tg\delta \cdot 10^4$ (20 °С, 1 МГц)	—	—	1	11	1	45
ε (20 °С, 1 МГц)	4,2...5,0	—	9,5	12,7	8	—
Теплопроводность, Вт/(м · К)	14,3	—	47	1,7	16	1,2

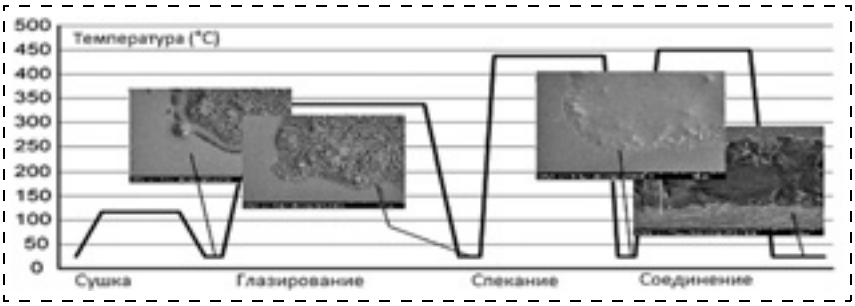

Рис. 8. Температурная диаграмма процесса соединения стеклянной и кремниевой пластин с помощью суспензии стеклопорошка (пасты) с микрофотографиями слоя пасты на поверхности стеклянной пластины на соответствующих стадиях процесса [2]

После нанесения рисунка слоя пасты она подвергается удалению растворителя (сушке) при температуре 120 °С, полному удалению органических остатков и связей (глазированию) при 300 °С, сплавлению (спеканию) стеклопорошка при 340 °С, наложению кремниевой пластины и ее соединению со стеклянной пластиной при 450 °С (рис. 8).

Основным недостатком данного способа корпусирования С МЭМС является то, что он относится к достаточно грязным процессам с большим количеством вытекающей пасты при ее нанесении на поверхность методом шелкотрафаретной печати. Этот метод обеспечивает высокую прочность и хорошую герметичность соединения, однако стеклянная пластина и особенно промежуточный слой спеченного стеклопорошка имеют сравнительно высокое газовыделение. Кроме того, использование свинецсодержащих материалов запрещено в Европейском Союзе и Японии.

1.4. Термокомпрессионное соединение с использованием токопроводящего промежуточного слоя (металлов и их эвтектических сплавов)

Термокомпрессионное соединение при использовании одного и того же металла, чаще всего Au, Cu, Al, на поверхностях различных пластин аналогично сварке. Оно осуществляется при температуре порядка 300...400 °С и усилии 20...80 кН с шириной герметизирующего слоя до 100 мкм (рис. 9, *а*, *б*).

Преимуществами соединения с помощью индивидуальных металлов является легкость подготовки их слоев, высокая прочность связи и герметичность, совместимость с КМОП-процессом, недостатками — необходимость высокой чистоты поверхности, окисление некоторых металлов, требующее проведения процесса их восстановления, и значительное различие в ТКР.

При использовании эвтектических сплавов, в частности сплавов Au/Si (силицида золота) в соотношении 2,9/97,1 масс. % с температурой плавления $T_{пл}$ = 370 °С, Au/Sn (80/20 масс %, $T_{пл}$ = 280 °С), Al/Ge (49/51 масс. %, $T_{пл}$ = 419 °С) и Pb/Sn с $T_{пл}$ = 183 °С на поверхности соединяемых пластин методами вакуумного испарения или распылении наносятся тонкие слои (200...400 нм) индивидуальных компонентов сплава или их соответствующих смесей (рис. 9, *б*). Преимуществом использования эвтектик при термокомпрессионном соединении является пониженная $T_{пл}$ по сравнению с чистыми компонентами и переход в жидкое состояние с последующим затвердеванием в процессе термокомпрессии под давлением 1...2 МПа. При этом формируются очень прочные и герметичные соединения, в том числе в случае шероховатости или при других особенностях топографии поверхностей соединяемых пластин, причем корпусирование совместимо с КМОП-процессом. К недостаткам этого метода относится необходимость очень точного контроля состава сплава и температуры, а также значительное различие в ТКР промежуточного слоя и соединяемых пластин. При формировании соединения из эвтектического сплава возможно образование интерметаллических соединений между сплавом и подложкой, которые могут как повышать, так и понижать прочность связи. При необходимости для предотвращения образования таких соединений на поверхности кремниевых пластин создают слой оксида кремния. При соединении кремниевых или

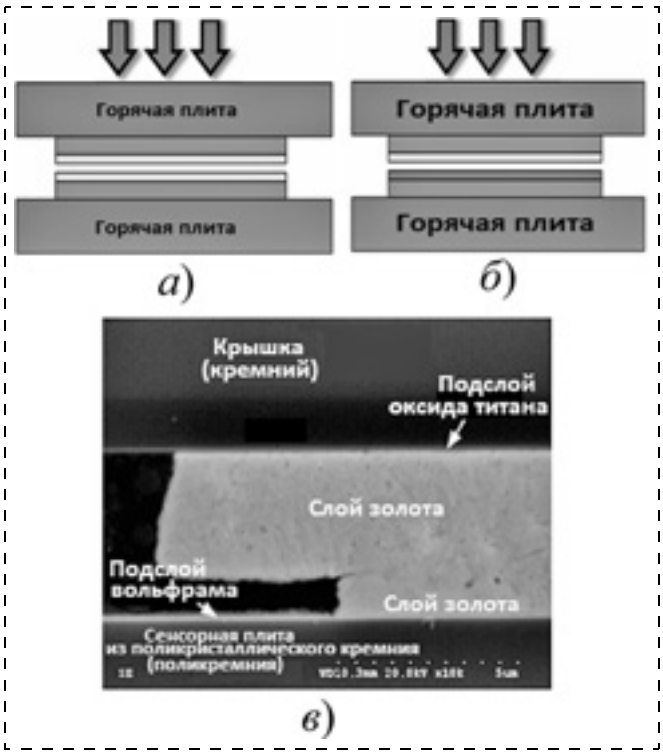

Рис. 9. Схемы термокомпрессионного соединения пластин с использованием одного и того же металла на обеих пластинах (*а*), с помощью слоев из индивидуальных компонентов эвтектического сплава (*б*) и микрофотография поперечного сечения соединительного слоя из золота между пластинами из монокристаллического (вверху) и поликристаллического (внизу) кремния с подслоями из оксида титана и вольфрама соответственно (*в*) [2]

кремниевой и стеклянной пластин с помощью металлов или их эвтектик на поверхность кремния перед осаждением слоя металла наносят слои промотора адгезии (для золота и кремния — обычно слой титана, для золота и стекла — слой висмута) и диффузионного барьера (платины) толщиной от 10 до 100 нм.

Для оценки качества соединения пластин во всех вышеописанных методах используют как неразрушающие методы дефектоскопии (визуальный осмотр, ИК, акустическое и рентгеновское просвечивание), так и разрушающие методы оценки прочности соединения (отрыв под давлением, отрыв при растяжении и сдвиге, раскалывание с помощью ножа), и исследования поверхностей разрушения или поперечного сечения неразрушенных соединений с помощью электронной и сканирующей зондовой микроскопии с травлением дефектных областей.

2. Разрезание пластин

Разделение С МЭМС, сформированных на матричных кремниевых пластинах, особенно на пластинах КНИ и соединенных пластинах кремний—кремний и кремний—стекло с вытравленными или закругленными элементами, является очень сложной задачей. Наличие тонких и хрупких упругих (подвижных) МЭМ ЧЭ (консольных балок, мостиковых, мембранных и шарнирных структур) обусловливает необходимость решения дополнительных сложных проблем, связанных с залипанием таких структур и воздействия на них продуктов, образующихся при разделении, что уменьшает выход годных и повышает стоимость производства. Сочетание малых размеров С МЭМС и расстояний между ними (меньше 100 мкм) требует очень тонких разрезов (не более 20 мкм). Использование при этом традиционных алмазных кругов с водяным охлаждением и очисткой невозможно без принципиального изменения процесса. Наиболее эффективной является так называемое скрытое разделение или *SD*-технология (*Stealth Dicing*). В отличие от традиционной лазерной резки с абляцией материала в *SD*-технологии используют лазер, луч которого фокусируется внутри кремниевой пластины или в области соединения пластин и создает внутреннюю дефектную полосу (надрез). При этом верхняя лицевая и нижняя поверхности пластин остаются практически неповрежденными. Пластины разделяют по надрезам при растяжении технологической подложки (ленты), на которой закреплена пластина (рис. 10). В этой технологии не выделяется стружка и осколки, она является абсолютно сухой и чистой, т. е. экологически безопасной.

SD-технология разработана японской фирмой *Hamamatsu Photonics* применительно, в первую очередь, к особо чувствительным МЭМС-датчикам, корпусируемым с использованием соединения

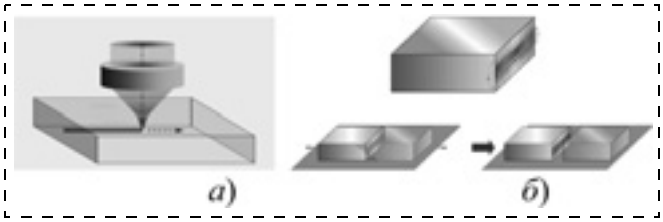

Рис. 10. Схемы формирования внутреннего надреза в кремниевой пластине с помощью лазера (*а*) и самопроизвольного разделения элементов при растяжении технологической подложки (*б*) в *SD*-технологии [13]

пластин кремний—кремний. Фирма *NEDO* разработала аналогичный двухстадийный процесс для соединенных пластин кремний—стекло. В первом случае используется 150-наносекундный *Nd-YAG* импульсный лазер с длиной волны 1064 нм, луч которого может проникать сквозь кремниевую пластину. Луч уплотняется с помощью конденсорных линз и фокусируется в точке начала надреза в середине пластины и вблизи границы раздела соединенных пластин. Оптимизацией работы лазера и оптической системы достигается максимальный эффект поглощения лазерного излучения вблизи фокальной плоскости, называемой *SD*-слоем, на заданной глубине внутри одинарной пластины или соединенных пластин, что обеспечивает селективный надрез в этом слое без повреждения наружных поверхностей пластин (рис. 10, *б*).

3. Локальная герметизация (вакуумное капсулирование) МЭМ ЧЭ

3.1. Нанесение герметизирующего слоя (оболочки)

Часто перед матричным корпусированием С МЭМС для лучшего сохранения высвобожденного МЭМ ЧЭ требуется его локальная герметизация (капсулирование). На рис. 11 приведена схема локальной герметизации МЭМ ЧЭ по технологии нанесения слоя диэлектрика (нитрида кремния Si_3N_4) и микрофотография гребенчатого резонатора с оболочкой из нитрида кремния.

В этой технологии ввиду трудности контроля напряжений при вытравливании жертвенного слоя достигается очень малый вакуум. Более эффективной может быть металл-полимерная оболочка, формируемая с использованием полимерного жертвенного слоя (рис. 12).

3.2. Капсулирование высокодобротных резонаторов методом эпитаксиального роста слоев кремния (*Epi-seal process*)

Ввиду чрезвычайно высокой чувствительности высокодобротных резонаторов к давлению в рабочей полости и наличию адсорбируемых молекул, обусловливающих дрейф резонансной частоты и снижение усталостной выносливости резонатора, используется капсулирование его чувствительного элемента, т. е. формирование для него рабочей полости с предельно высоким и чистым вакуумом на

стадии изготовления, сочетающееся с последующим КМОП-процессом и матричным корпусированием. В этом процессе структурный элемент изолируется от остальных частей путем эпитаксиального осаждения слоя кремния, высвобождается травлением парами HF и повторно герметизируется при 950 °С эпитаксиальным осаждением слоя кремния (рис. 13).

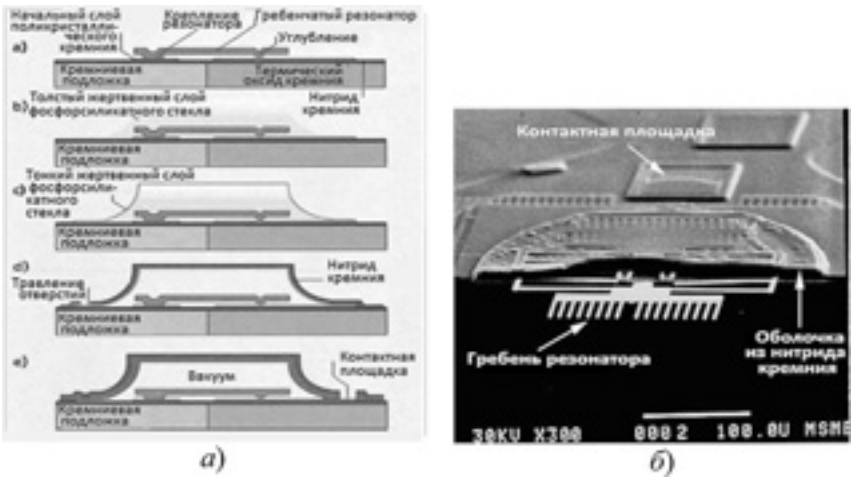

Рис. 11. Схема вакуумного капсулирования МЭМ ЧЭ нанесением слоя нитрида кремния (*а*) и микрофотография гребенчатого резонатора (*б*) с корпусом (оболочкой) из нитрида кремния (Si_3N_4) [2]

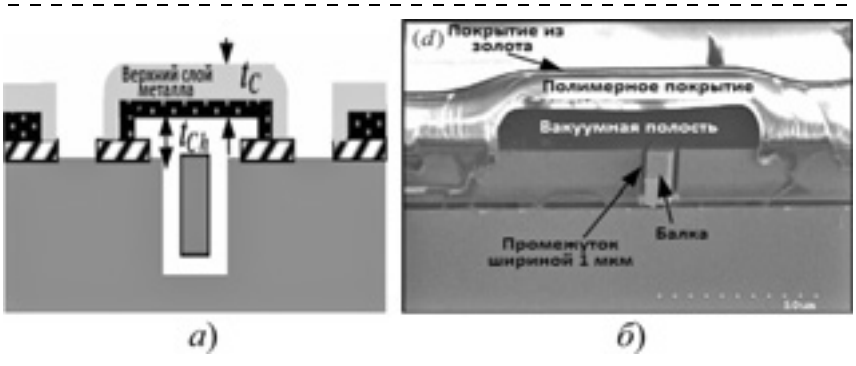

Рис. 12. Схема (*а*) и микрофотография (*б*) металл-полимерной оболочки для вакуумной полости балочного резонатора [2]

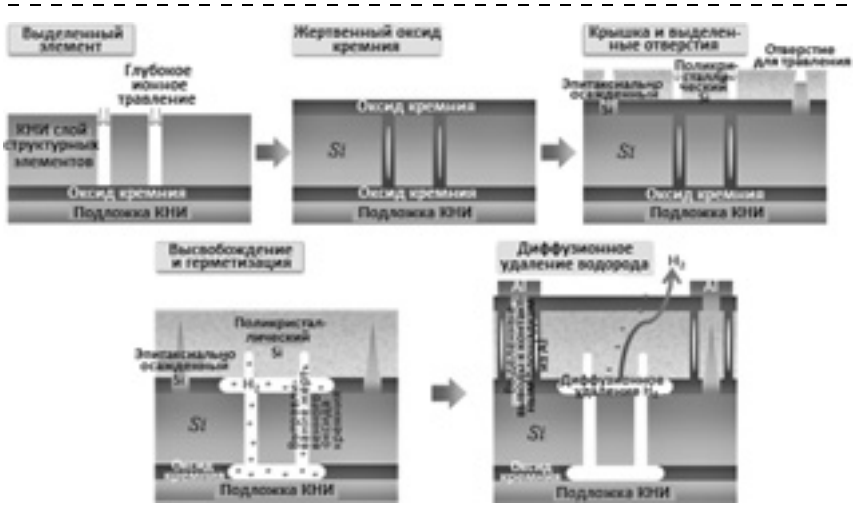

Рис. 13. Схема процесса капсулирования структурного элемента высокодобротного резонатора [1]

На первой стадии доступ к структурному элементу обеспечивается глубокими канавками на пластине КНИ до оксидного слоя с помощью глубокого ионного травления. Затем канавки заполняются оксидом кремния, образующим также выравнивающий жертвенный слой. В этом слое вытравливают контактные отверстия, и на его поверхности в эпитаксиальном реакторе создается крышка из кремния, содержащего кристаллические зародыши (поликристаллический кремний) и эпитаксиальные структуры в контактных отверстиях. После этого в крышке вытравливают отверстия, через которые подают пары HF для вытравливания жертвенного оксида кремния с помощью HF и высвобождения структурного элемента. После высокотемпературной обработки водородом в эпитаксиальном реакторе для удаления загрязнений и остатков оксида кремния наносится второй слой эпитаксиального кремния, герметизирующий структурный элемент в чистой полости, и формируются электрические контакты и изоляция. При этом остаточный водород диффундирует из полости, уменьшая тем самым остаточное давление в рабочей полости.

3.3. Создание высоковакуумных полостей с помощью слоев оксидов металлов

В последнее время предложен способ создания очень тонких полостей со сверхвысоким вакуумом (*Deep Vacuum Gap*, *DVG*) в С МЭМС с помощью слоев оксидов металлов, в частности CuO, контактирующих со слоями чистых металлов и заметно изменяющих свой объем и, соответственно, толщину слоя при высокотемпературной термической обработке (рис. 14). При использовании сочетания CuO + Cu толщина слоев уменьшается на 46 %, CuO + Si — на 24 % и CuO + Al — на 19 %.

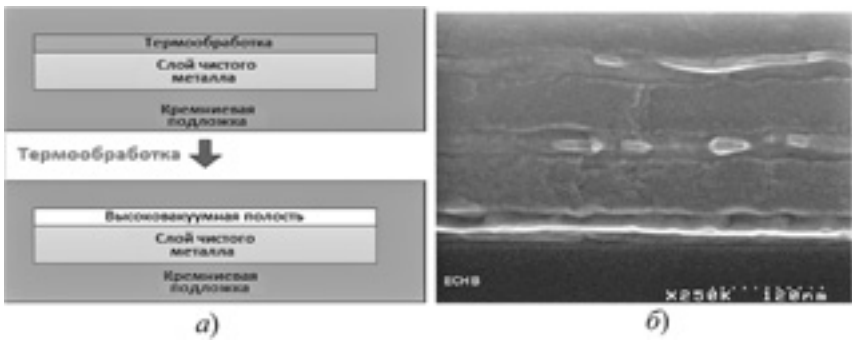

Рис. 14. Схема формирования тонкой полости со сверхвысоким вакуумом с помощью слоев оксидов металлов, изменяющих свой объем при высокотемпературной термической обработке (*а*) и электронная сканирующая микрофотография полученной таким способом микрополости (*б*) [2]

4. Эффективность процессов соединения пластин и локальной герметизации в обеспечении требуемого вакуума при корпусировании С МЭМС

В табл. 2—4 обобщены имеющиеся данные об эффективности использования в вакуумплотном матричном корпусировании С МЭМС, т. е. о возможности обеспечения требуемой герметичности и остаточного давления в рабочей полости сенсора рас-

Таблица 2

Требования к вакууму в рабочих полостях основных типов С МЭМС и обеспечивающие их технологии корпусирования [1, 2]

Типы микросенсоров	Рабочее давление, мбар [1]/Торр [2]	Методы соединения пластин и локальной герметизации [1]
Акселерометры	300...700/1...10	Соединение (герметизация) с помощью эвтектических сплавов с использованием газопоглотителя Термокомпрессия с соединительными слоями на основе золота
Датчики давления	<1/0,5...1	Химическое соединение (сплавление) кремния Анодное соединение Термокомпрессия с соединительными слоями на основе стеклопорошка
Датчики угловой скорости и ускорения (гироскопы)	10^{-3}...1/0,1...1	Соединение с помощью эвтектических сплавов с использованием газопоглотителя Термокомпрессия с промежуточными соединительными слоями на основе золота
Высокодобротные резонаторы	—/0,01...0,1	Химическое соединение (сплавление) кремния Капсулирование эпитаксиальным ростом слоя кремния Соединение с помощью эвтектических сплавов с использованием газопоглотителя Термокомпрессия с соединительными слоями на основе стеклопорошка и с использованием газопоглотителя

Таблица 3

Уровень вакуума, обеспечиваемый основными методами соединения пластин, применяемыми в процессах матричного корпусирования С МЭМС, и особые требования к их реализации [2]

Метод соединения пластин	Достигаемое остаточное давление, мм рт. ст. (Торр)	Требуемая ширина соединительного слоя, мкм	Технологическая температура, °С	Особые требования
Термокомпрессия без промежуточных соединительных слоев				
Анодное соединение стекло-кремний	1	Любая	200...400	Требуется стекло с высоким содержанием ионов Na^+, не согласуется с КМОП-процессом
Химическое сращивание (сплавление) кремния	0,01...1	Любая	>1000	Требуется низкий разброс пластин по толщине и гладкая чистая поверхность, возможно повреждение сенсора вследствие высокой технологической температуры
Плазмохимически активированное сплавление кремния	0,1...1	Любая	200...250	Требуется гладкая чистая поверхность
Термокомпрессия с соединительными слоями на основе:				
Стеклопорошка	>1	~200	350...500	Требуется газопоглощение
Золота	0,1...1	~200	400...450	Требуется чистая поверхность
Соединение с помощью эвтектических сплавов				
Au—Sn (80/20)	~1	~100	280...310	Требуется предварительное нанесение слоев промотора адгезии и диффузионного барьера, не согласуется с КМОП-процессом
Au—Si	~1	~100	~370	
Au—Ge	~1	~100	420...440	

Таблица 4

Сравнение основных характеристик методов соединения пластин, применяемых в процессах матричного корпусирования С МЭМС [10]

Характеристика процесса и результат	Анодное соединение	Сращивание	Соединение эвтектическим сплавом		Низкотемпературная пайка SnAg	Сплавление стекло-порошком	Тонкопленочное капсулирование
			AuSi	AuSn			
Температура процесса, °С	400	200...400	400	300	260	430	<450
Прочность соединения	Высокая	Средняя	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая
Газовыделение	O_2	H_2O	Ar	Ar	—	CO, H_2O, C_xH_y	—
Ширина зоны соединения	>20 мкм	>30 % поверхности	>60 мкм	>60 мкм	>100 мкм	>250 мкм	>20 мкм
Допустимая высота выступов на поверхности пластин, мкм	0,05	0	<1	<1	<3	<2	<3
Воздействие процесса на МЭМ ЧЭ	Электростатическое	Активирование	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Остаточное давление без газопоглотителя, мбар	>10	—	>0,6	>0,6	>1	1...5	>1
Введение газопоглотителя	Возможно	Ограничено	Возможно	Возможно	Возможно, проблемы активирования	Возможно	Ограничено
Скорость газонатекания	Низкая	—	Очень низкая	Очень низкая	Очень низкая	Низкая	Очень низкая

смотренными процессами соединения пластин и локальной герметизации МЭМ ЧЭ.

Заключение

Проведенный анализ методов соединения пластин и их эффективности при матричном корпусировании показывает, что наибольшие возможности при производстве вакуумплотных С МЭМС обеспечивает использование металлических соединительных слоев, в первую очередь, из эвтектических сплавов золота и низкотемпературных припоев. Эти методы обеспечивают 100 %-ный выход при скорости газонатекания меньше 10^{-15} мбар/с, ширине соединительного (герметизирующего) слоя 40...120 мкм, просвете между пластинами меньше 80 мкм и возможной температуре процесса ниже 300 °С.

Список литературы

1. **Lau J. H., Lee Ch.** Premachandran C. S., Aibin Yu. Advanced MEMS Packaging. N. Y.: McGraw Hill, 2010. 551p.
2. **Wan-Thai Hsu.** Wafer Level Vacuum Packaging for Sensors // IEEE Sensors. 2012. Taipei, Taiwan. 2012. Oct. 28—31. P. 1—60.
3. **Рилей Д. А.** Мир микро- и наноэлектроники: Учеб. пособие по современным технологиям в производстве микросистем. Ч. 1—2: пер. с англ. М.: Экспромт, 2009. Ч. 1. 287 с., Ч. 2. 345 с.
4. **Gerlach G., Wolter K-J.** Bio and Nano Packaging Techniques for Electron Devices. Advances in Electronic Device Packaging. B: Springer-Verlag, 2012. 625 p.
5. **Chen A., Lo R. H-Y.** Semiconductor Packaging: Materials Interaction and Reliability. B. R.: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 187 p.
6. **Senturia S. D.** Microsystem Design. N. Y.: Kluver Academic Publishers, 2002. 689 p.
7. **Tummala R. R.** Fundamentals of Microsystems Packaging. N. Y.: McGraw Hill, 2001. 967 p.
8. **Rahman M. S., Chitteboyina M. M., Butler D. P.** et al. Device-level vacuum packaging for RF MEMS // Journal of Microelectromechanical Systems. 2010. Aug. Vol. 19, N 4. P. 911—918.
9. **Candler R. N., Park W. T., Li H.** et al. Single wafer encapsulation of MEMS devices // IEEE Transactions on Advanced Packaging, 2003. Vol. 26, N 3. P. 227—232.
10. **Reinert W.** Advanced Solder Materials for High Temperature Application (HISOLD) Working Croup Meeting // MEMS Packaging. Vienn, 2008. July 3. P. 18—23.
11. **Fraux R., Baron J.** STMicroelectronics' innovation in wafer-to-wafer bonding techniques shrinks MEMS die size and cost // System Plus Consulting. 2011. N 21. P. 24—26.
12. **Esashi M.** Wafer level packaging of MEMS // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2008. Vol. 18, N 7. P. 1—17.
13. **Gilleo K.** MEMS/MOEMS Packaging: Concepts, Designs, Materials, and Processes. R. I.: McGraw-Hill, 2005. 220 p.
14. **Тюльпанов В.** Особенности технологических процессов корпусирования // Электронные компоненты. 2001. № 11. С. 15—19.
15. **Heeren H., Bishop V., Salomon P., White C.** MEMS package and Assembly // MANCEF Micro-, Nano Roadmap. 2012. N 8. P. 515—561.
16. **Гиллео К.** Настоящее и будущее корпусирования // Печатный монтаж. 2007. № 1. С. 16—19.
17. **MEMS** Whitepaper Series Wafer Level Packaging (WLP): Technologies and Applications. January 2012. // URL: http://www.semefab.com
18. **Mitchell J., Sangwoo Lee.** Wafer Level Packaging Solutions for MEMS. ePack, Inc. // URL: http://www.ePack.com

УДК 621.793:620.3

А. В. Ларчиков[1], канд. физ.-мат. наук, ген. директор, **В. И. Беклемышев**[2], ген. директор,
И. И. Махонин[2], зам. ген. директора, **К. В. Филиппов**[2], канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
e-mail: nano20072008@yandex.ru
[1] ООО Инжиниринговый Центр "Наносистемы", Москва, Зеленоград
[2] ЗАО "Институт прикладной нанотехнологии", Москва, Зеленоград

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

Поступила в редакцию 23.10.2013

Трибохимическое формирование защитных наноструктур и наноструктурных покрытий (слоев) на поверхностях нагруженных, трущихся деталей машин при эксплуатации повышает износостойкость, снижает механические и энергетические потери. Рассматриваются композиции смазочных материалов и механизмы их действия.

Ключевые слова: *трибохимия, поверхности трения и износа, наноструктурирование поверхности, наноструктуры, наноразмерные композиции, наночастицы, смазочные масла, смазки, присадки*

A. V. Larchikov, V. I. Beklemyshev, I. I. Makhonin, K. V. Filippov

FORMATION OF NANOSTRUCTURED COATINGS ON THE FRICTION SURFACES OF MACHINES AND MECHANISMS

Tribochemical formation of the protective nanostructures on the surfaces of loaded friction parts of machines and mechanisms during their operation increases their wear resistance, and reduces the mechanical and power losses. In this work the compositions of lubricating materials and mechanisms of their action are investigated.

Keywords: *tribochemistry, surfaces of friction and wear, surface nanostructuring, nanostructures, nanosized compositions, nanoparticles, lubricants, greases, additives*

Введение

Ресурс и надежность машин и механизмов при эксплуатации в значительной мере определяется эффективностью трибохимических процессов в системах "узел трения—смазочный материал". Современные исследования в области трибохимии, нанотрибологии и наноинженерии поверхностей показали, что механохимическое взаимодействие поверхностей трения (металлов, сплавов, композитов), особенно в условиях химической адсорбции, смешанного и граничного трения, приводят к изменению электронно-дислокационной структуры контактирующих материалов, их фазово-энергетических состояний, а также к формированию на поверхностях наноструктур и их слоев, определяющих процессы трения и износа [1—3].

Существующие методы эксплуатационного воздействия, влияющие на формирование наноструктур в трибосистемах, позволяют в определенной степени регулировать эти процессы. Эффективными являются специальные компоненты (присадки, добавки), ремонтно-восстановительные составы для смазочных материалов, позволяющие реализовать самоорганизующееся трибохимическое формирование защитных наноструктур [4, 5].

Механизм смазочного действия в этом случае определяется не только исходной смазкой. Она служит носителем компонентов в химической реакции, а узел трения — реактором, процессы в котором регулируются не только составом смазки, но и условиями и природой поверхностей трения.

Трибохимическое формирование защитных наноструктур и слоев на поверхностях нагруженных, трущихся деталей при эксплуатации существенно повышает их износостойкость, снижает механические и энергетические потери. Образование новых фаз защищает материал детали от адгезионного износа, усталостного разрушения поверхностного слоя, а также от внешних химических воздействий.

На основании экспериментальных результатов композиции для смазочных материалов по активным веществам и механизму действия целесообразно разделить на следующие группы:

- Металлоплакирующие композиции на основе пластичных металлов и их соединений.
- "Слоистые" модификаторы трения — маслорастворимые композиции и твердые дисперсии на основе соединений металлов, образующих за-

щитные слои с пониженным сопротивлением сдвигу.

- Полимеробразующие композиции, в том числе соединения на основе фторорганических соединений.
- Твердосмазочные геотрибомодификаторы на основе минеральных соединений.
- Кондиционеры и рекондиционеры поверхности на основе органических и неорганических соединений, модифицированных поверхностно-активными веществами, в том числе галогенсодержащими соединениями.
- Нанокомпозиции на основе органических углеводородных или синтетических соединений, содержащих наноразмерные частицы.

Металлоплакирующие композиции

Основные виды активных веществ металлоплакирующих композиций:

- ультрадисперсные порошки пластичных цветных металлов (медь, хром, олово, цинк, алюминий, свинец, серебро), диспергированные в смазочном масле или пластичной смазке;
- маслорастворимые соли металлов;
- металлоорганические соединения.

В узлах трения препараты на металлических поверхностях образуют структурированные металлические слои — защитные пленки. В зависимости от вида активного вещества могут реализовываться различные механизмы образования защитной пленки: механо-физико-химический (адсорбция, диффузия, намазывание металла); хемосорбционный; избирательный перенос веществ (эффект безызносности) [6], который может проявляться и вследствие реализации указанных выше механизмов.

Установлено, что при введении между контактирующими стальными поверхностями смазочной композиции, содержащей нанопорошок сплава меди, протекают процессы, приводящие к наноструктурным превращениям слоев стали. Выделившаяся медь обладает повышенной энергией, вследствие чего активно взаимодействует с металлом-подложкой, встраиваясь в его поверхностные слои. Происходит модифицирование поверхности металла и образование наноструктурного кристаллического покрытия с размером фрагментов от 3 до 700 нм, обладающего сочетанием высокой твердости с повышенной пластичностью [7].

Авторами синтезированы ремонтно-восстановительные добавки к моторным и трансмиссионным маслам на основе маслорастворимых органических солей мягких металлов, синтетических сложных полиэфиров, неорганических ультрадисперсных частиц, антиоксидантов. Эти материалы позволяют реализовывать механизм избирательного переноса и формировать наноструктурные защитные поверхности при трении. Испытания различных металлоплакирующих препаратов в составе моторных, смазочных масел и пластичных смазок для машин и механизмов в России и за рубежом показали возможность частичного восстановления микрогеометрии и работоспособности поверхностей трения, повышение их износостойкости, снижение механических потерь [5].

Слоистые модификаторы трения

К ним относятся маслорастворимые композиции и твердые дисперсии на основе соединений, которые при рабочих температурах и давлениях образуют тонкие адсорбционные и хемосорбционные наноструктурные защитные слои с меньшим сопротивлением сдвигу, чем контактирующие металлические поверхности трения. Благодаря этому возможно снижение трения и износа поверхностей трибосистем. Такие композиции могут содержать маслорастворимые соединения диалкилдитиофосфатов цинка, бора, бария, дисперсии сульфидов и селенидов молибдена (MoS_2, MoS_3, $MoSe_2$), дисульфид вольфрама (WS_2), графит или некоторые другие вещества. В связи с ужесточением экологических, эксплуатационных требований к смазочным маслам (в том числе по снижению содержания серы и фосфора) исследуются и применяются диалкилдитиокарбаматы цинка и молибдена, полититанаты калия,

Эксплуатационные свойства указанных композиций определяются размером и дисперсностью частиц активных компонентов, их стабильностью и процентным содержанием в масле. Для эффективной модификации металла подложки и формирования стабильных наноструктурных защитных слоев на нагруженных поверхностях трения машин и механизмов целесообразно использовать дисперсии частиц нанометрового размера, например, частицы трисульфида молибдена, полититаната калия с условными размерами 20...300 нм. Композиции могут представлять собой также частицы дисульфида, трисульфида молибдена [8], стабилизированные в матрице добавки, например, алкенилсукцинимидного типа или маслорастворимые органические соединения — литиомолибдат дитиофосфорной кислоты (комплексный сложный О,О-диэфир).

Полимеробразующие композиции

В качестве активных веществ в таких композициях используются диспергированные в смазочных носителях или, например, в сложных полиэфирах ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ), перфторпропиленоксида, поверхностно-активированного фторопласта, а также жидкие полимеры — многокомпонентные растворы на основе фторорганических поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, на основе перфторполиэфира карбоновой кислоты — эпиламах. В результате проявляется трибополимеризация поверхностей трения.

Композиции на основе ПТФЭ формируют, в частности, тонкое (около 1,0 мкм) и термически устойчивое (до 260 °С) структурированное защитное покрытие на поверхностях трения. Ультрадисперсные частицы ПТФЭ, имея повышенную адгезию к металлу, заполняют неровности его поверхности и за счет механохимического взаимодействия образуют износостойкую пленку. Эффективность и качество этих препаратов определяется уровнем ультрадисперсности ПТФЭ, диспергированием частиц в растворителе, наличием специальных химических ПАВ, усиливающих механохимическое взаимодействие частиц ПТФЭ с поверхностью трения.

Синтезированы составы ремонтно-восстановительных добавок к моторным и трансмиссионным маслам, содержащие суспензию ультрадисперсного порошка ПТФЭ (размер частиц 100...2000 нм) с низким молекулярным весом и повышенной поверхностной энергией (Hi-Energy PTFE), специальные ингредиенты (фторированные полиэфиры, антиоксиданты, синтетические компоненты), позволяющие при эксплуатации формировать на поверхностях трения слоистые защитные пленки металл → металл + ПТФЭ → ПТФЭ, обеспечивающие повышенную адгезию, противоизносный и антифрикционный эффекты.

Композиции на основе эпиламирующих составов содержат фторсодержащие ПАВ в специальных растворителях. При обработке ПАВ адсорбируется поверхностью трения, на которой образуется тонкая (3...10 нм) пленка. При этом формируется слой ориентированных макромолекул, радикально меняющих поверхностную энергию твердого тела. Молекулы ПАВ образуют структуры Ленгмюра в виде спиралей с нормально направленными к поверхности осями, позволяющими надежно удерживать смазочные материалы. Пленка обладает хорошей химической и термической стабильностью (до 400 °С) и повышает стойкость контактирующих поверхностей к окислению и износу [9].

Спектроскопическими методами показано, что ПАВ образует с металлическими поверхностями хемосорбционные и химические связи. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования поверхностных слоев металла до и после покрытия ПАВ показывают, что после механохимического воздействия, например, трения в обработанных образцах, искаженность кристаллической решетки существенно ниже, чем в необработанных, что указывает на положительное влияние ПАВ на трение.

Геотрибомодификаторы

Геотрибомодификаторы (ГТМ) относятся к твердосмазочным композициям на основе многокомпонентных смесей тонкодисперсных порошков минеральных соединений, специальных ПАВ, катализаторов. В качестве минеральных соединений используются, в частности, слоистые серпентиниты, включающие минералы группы серпентинов-магниево-железистых гидросиликатов, трибохимически формирующие граничные слои при трении и износе. Серпентиниты содержат соединения магния, кремния, железа, других элементов. Дисперсность порошков может находиться (в зависимости от технологии изготовления) в диапазоне 1...30 мкм. Эти порошки могут быть диспергированы в углеводородных или синтетических смазочных носителях.

Механизм действия ГТМ примерно следующий. В зоне трения составляющие минералов удаляют оксидные пленки, нагар и наклепы металла. Далее частицы под действием сил трения разрушаются с выделением теплоты и диффундируют к поверхностям трения. При этом химические реакции замещения с участием углеводородных радикалов молекул смазки приводят к механохимическому синтезу органоминерального защитного слоя, прочно связанного с металлом трущихся поверхностей. Защитная пленка содержит соединения пиролитического (алмазоподобного) углерода, железа, кремния.

Эффективность ГТМ зависит от вида смеси, кристаллической структуры, элементного состава минералов, чистоты сырья, дисперсности частиц (не более 1...5 мкм), степени твердости и абразивности порошков, эффективности ПАВ — добавок, катализаторов, седиментационной устойчивости частиц в носителе (жидкой или пластичной смазке). ГТМ играют профилактическую и ремонтно-восстановительную роль в промышленных и транспортных машинах и механизмах, особенно в динамически нагруженных узлах трения, работающих в условиях граничной смазки и имеющих признаки износа и старения [5].

Кондиционеры и рекондиционеры поверхности

Эти композиции синтезированы на основе органических соединений, модифицированных ПАВ. В качестве органических соединений могут использоваться ароматические, адифатические и другие углеводороды, жирные кислоты, полиэфиры, в качестве ПАВ — галогенсодержащие соединения, соединения серы и фосфора. Композиции дополнительно могут содержать стабилизаторы, антиоксиданты, реологические добавки.

Формирующиеся хемосорбционные пленки из галогенидов и сульфидов металлов характеризуются подходящим коэффициентом трения, механической прочностью, высокой стойкостью к температуре (галогенсодержащие соединения эффективны при 100...300 °С, сульфидные — до 850 °С). Фосфидные пленки резко снижают износ и задиры, но имеют довольно высокие коэффициенты трения [10]. Кондиционеры и рекондиционеры реализуют хемосорбционные, трибохимические механизмы

формирования на поверхности металлов тонких защитных (противоизносных, антифрикционных) слоев и образуют с металлом химические соединения. Рекондиционеры дополнительно обладают повышенной несущей способностью масляной пленки, а также способностью частичного восстановления и упрочнения микроструктуры поверхностей трения.

Авторами синтезированы композиции кондиционеров и рекондиционеров для моторных, трансмиссионных и индустриальных смазочных масел. Составы содержат синтетические масляные носители, галогенсодержащие соединения (противозадирные, противоизносные ПАВ), ультрадисперсные минеральные органосорбенты (реологические, повышающие несущую способность смазки, добавки), синтетические сложные полиэфиры (жидкая дисперсионная, "матричная" среда), антиоксиданты. Составы особенно эффективны в динамически нагруженных узлах трения механизмов, работающих в условиях смешанной и граничной смазок [11], а также имеющих признаки износа и старения.

Защитные пленки (их структура) формируются следующим образом: в результате образования и распада в зоне трения промежуточных соединений металла с активными молекулами композиций на поверхностях трения происходит восстановление пластичных и упрочненных структур, образующих защитные граничные наноструктурные слои (порядка 20...70 нм). Защитный приповерхностный слой включает фазы практически чистого восстановленного железа, пластичной структуры с низким сопротивлением сдвигу, упрочненные углеродсодержащие фазы (кристаллическая, алмазоподобная структура) с пониженной дефектностью и стойкостью к высоким нагрузкам. Рекондиционеры за счет специальных ультрадисперсных комплексов органических и неорганических веществ, в том числе слоистой структуры, дополнительно структурируют граничную масляную пленку, повышают несущую способность смазки.

Все вышесказанное подтверждалось проведенными авторами статьи испытаниями стальных образцов в смазочной среде, исследованиями микрорельефа, элементного состава приповерхностных слоев в пятнах износа образцов (профилометрия, оптическая, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия (АСМ), вторично-ионная масс-спектрометрия и оже-спектроскопия). В качестве модельных смазок использовались: контрольный состав — моторное масло SAE10W40 и исследуемый смазочный состав — моторное масло SAE10W40, содержащее 3 мас. % кондиционера поверхности. Диапазон нагрузок в узле трения — от 100 до 3000 Н (метод "Тимкен" ASTM D2782). Средняя шероховатость поверхности в пятне износа образцов для контрольной смазочной композиции составляла ≈0,63...0,94 мкм. Наблюдался сильный вынос материала образцов за край пятна износа. Средняя шероховатость поверхности в пятне износа образов исследуемой смазочной композиции составляла 10 нм с разбросом 3 нм, нанорельеф поверхности подчиняется периодическому закону (рис. 1, см. вторую сторону обложки).

Оже-спектроскопия проводилась при послойном снятии приповерхностных слоев в пятнах износа образцов для контрольной и исследуемой смазочных композиций, сравнивались оже-спектры железа (характерный триплет) и углерода. Для химически чистого (эталонного) железа соотношение интенсивностей пиков Fe_1:Fe_2:Fe_3 составляло 1:1,57:1,83. Соотношение этой интенсивности на глубине 8,7 нм для образца, полученного при использовании исследуемой смазочной композиции, приближалось к эталонному и составляло 1:1,55:1,76, что свидетельствует о наличии приповерхностного слоя, состоящего из практически чистого железа (рис. 2).

Форма и энергия пика углерода для исследуемого и контрольного образцов различались. Графит является двумерной модификацией углерода (sp^2-гибридизация валентных электронов), а алмаз

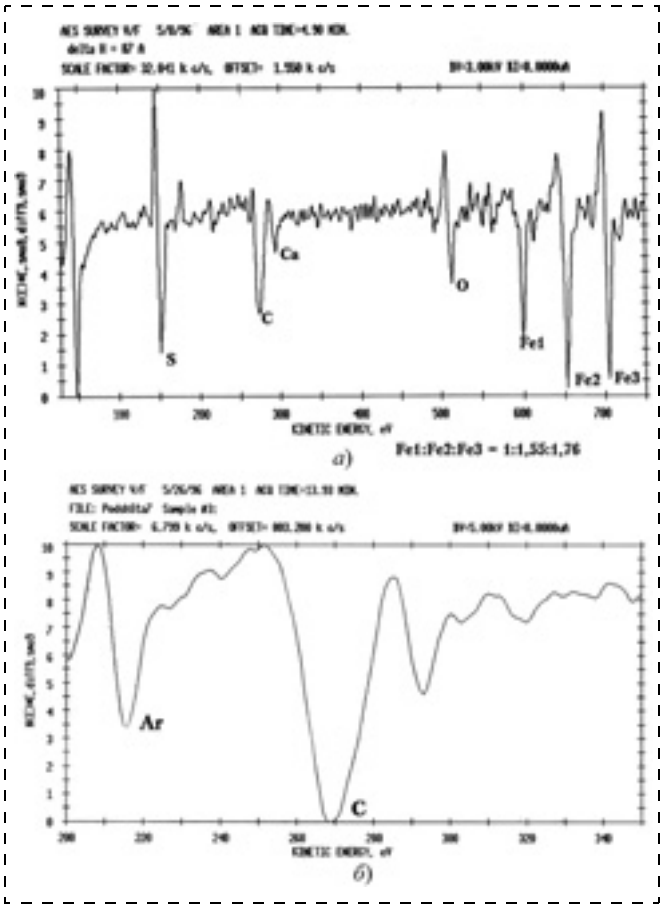

Рис. 2. Оже-спектр (*а*) и фрагмент оже-спектра (пик углерода) (*б*) элементного состава поверхности износа стального образца для исследуемой композиции

можно представить трехмерным полимером из атомов углерода (sp^3-гибридизация). Состояние углерода в приповерхностном слое образца для исследуемой смазочной композиции приближалось к алмазоподобному, характеризующемуся sp^3-гибридизацией валентных электронов углерода [12] (рис. 2).

При послойном снятии приповерхностных слоев в пятнах износа исследуемых образцов обнаружено, что концентрация галогенсодержащих соединений (противозадирные, противоизносные ПАВ, включая соединения хлора) в приповерхностном слое монотонно снижалась до предела обнаружения на глубине до 20...30 нм, т. е. толщина защитной пленки на поверхности стали при данных условиях испытаний составляла до 30 нм.

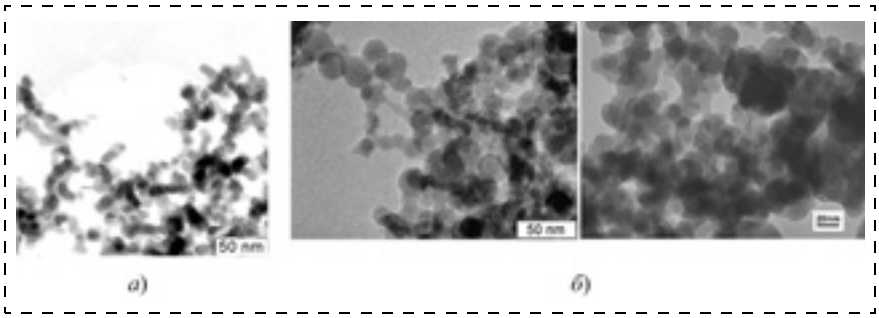

Рис. 3. Наночастицы кремния (*а*) и его диоксида (*б*) (просвечивающая электронная микроскопия)

Нанокомпозиции

Высокие эксплуатационные требования к современным смазочным маслам (смазкам) инициируют разработку базовых компонентов и присадок новых составов. Исследования показывают, что углеводородные и синтетические компоненты смазок являются многофазными коллоидными дисперсионными системами [13]. Процессы в них описываются законами коллоидной химии, трибохимии и теперь нанохимии. Такой подход позволяет улучшать эксплуатационные свойства смазок на основе использования функциональных наночастиц и нанокомпозиций (как дисперсной фазы), структурирующих компоненты смазки, образующих разделительные наноразмерные структурированные слои (включая граничные защитные), и выступающих в качестве носителей активных химических агентов, присадок смазки, обеспечивая их транспортировку в зону трения и износа [3].

Возможные преимущества нанокомпозиций перед традиционными присадками:

- трибохимическая эффективность при низких концентрациях;
- совместимость с минеральными и синтетическими компонентами;
- седиментационная устойчивость в дисперсионной среде;
- повышение стабильности смазок при каталитическом окислении и высоких температурах в зоне трения;
- экологическая безопасность.

Авторами проводятся исследования по применению различных наночастиц и нанокомпозиций в смазках в целях улучшения их трибологических (антифрикционных, противоизносных, противозадирных) свойств [14]. Для этого изучались композиции, содержащие наночастицы (0,01...1,0 мас. %) кремния, его диоксида, органобентонита слоистой глинистой структуры) с размерами 10...100 нм и сложные полиэфиры в качестве дисперсионной среды [15, 16]. В качестве базового смазочного материала использовалось углеводородное моторное масло SAE15W40. Для повышения антиокислительных свойств смазочных масел в составах могут использоваться антиоксиданты, например, фенольного или аминного типов.

На рис. 3 представлены изображения (метод просвечивающей электронной микроскопии) наночастиц кремния (*а*) и его пирогенного диоксида (Aerosil) (*б*), полученные соответственно методами лазерно-индуцированного пиролиза моносилана (ИОФ РАН) и химическим осаждением из газовой фазы (Evonik Degussa GmbH).

На рис. 4 (см. вторую сторону обложки) представлены АСМ-изображения наночастиц бентонита, модифицированных углеводородной четвертичной аммониевой солью (аналог аддитива Bentone фирмы Elementis Specialties, Inc.) или фторуглеродной четвертичной аммониевой солью (технология Института прикладной нанотехнологии), содержащихся в жидкой дисперсионной среде.

В качестве дисперсионной среды использовались сложные полиэфиры, представляющие собой сополимеры (C_{14}—C_{16}) α-олефинов и дикарбоновых кислот, этерифицированных н-бутанолом. Молекулы полиэфира имеют двойную гребнеобразную структуру, в которой сложноэфирные и углеводородные группы располагаются в боковых цепях, а основная цепь построена только из атомов углерода.

Для триботехнических исследований использовались дисперсии наночастиц в полиэфире в концентрации 1 мг/мл. Полученные композиции вводили в моторное масло в концентрации до 5,0 мас. %. Испытания проводили на машине трения (диск по неподвижному диску, диаметры дисков 40 мм, материал — сталь 40Х, частота вращения диска — 1600 мин$^{-1}$, нагрузка — до 400 Н) (см. таблицу).

На рис. 5 приведены классические диаграммы Герси—Штрибека — зависимости коэффициента трения f от параметра нагруженности λ образца для

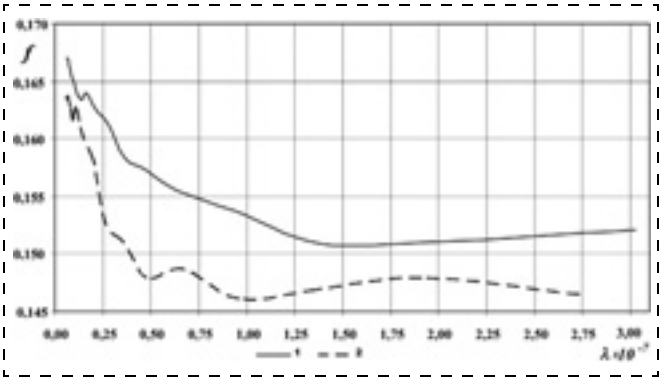

Рис. 5. Диаграммы Герси—Штрибека: базовое моторное масло с полиэфиром (*1*); базовое масло с дисперсией наночастиц диоксида кремния в полиэфире (*2*)

гидродинамического, смешанного и граничного режимов трения смазочных составов. Диаграммы Герси—Штрибека определялись на типовой машине трения МИ-6 (тип Алмен—Виланд согласно ASTM D-3233). Пары трения: диск и колодка (4 мм); материалы пары трения: верхний образец (неподвижная колодка) — чугун СЧ 16-24, нижний образец (вращающийся диск) — сталь Ст30. Частота вращения нижнего образца 225 мин$^{-1}$. Диапазон нагрузок — до 2000 Н.

Базовое моторное масло с дисперсией наночастиц диоксида кремния в полиэфире показало лучшие антифрикционные свойства во всем диапазоне нагрузок (до 2000 Н). Коэффициент трения f (рис. 5) на всех трех режимах трения (гидродинамический ($\lambda \cdot 10^{-7} > 1{,}5$), смешанный ($\lambda \cdot 10^{-7} = 0{,}5...1{,}5$), граничный ($\lambda \cdot 10^{-7} < 0{,}5$)) ниже, чем у базового масла с полиэфиром.

Дополнительные испытания композиций наночастиц диоксида кремния и наночастиц кремния в полиэфире в составе моторного масла SAE10W-40 APISL/CF показали химическую и термоокислительную стабильность, необходимые вязкостные и трибологические свойства состава (оценивали склонность масел к высокотемпературному окислению (ВКО) методами ASTM D-3233, ASTM D-2782, ASTM D-5293, ASTM D-5481). Выявленное в результате испытаний (ГОСТ 14846—81) снижение удельного расхода топлива и токсичности отработавших газов свидетельствуют об эффективном влиянии состава на трение и износ в двигателе.

Результаты измерении нагрузок задира в узле трения

Смазочный состав	Нагрузка задира, Н
Моторное масло	20
Масло с полиэфиром	180
Масло с дисперсией частиц органобентонита в полиэфире	220
Масло с дисперсией частиц фторированного органобентонита в полиэфире	280
Масло с дисперсией наночастиц диоксида кремния в полиэфире	330
Масло с дисперсией наночастиц кремния в полиэфире	350

Заключение

Современные исследования ведутся в направлении создания эффективных смазочных материалов, содержащих нанокомпозиции, наночастицы и синтетические дисперсионные среды, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики смазок, особенно в условиях высоких нагрузок и граничного трения. Проведенные авторами исследования позволили выявить преимущества нанокомпозиций, наночастиц для смазочных материалов перед традиционными типами присадок:

- трибохимическая эффективность при низких концентрациях;
- структурирование граничной смазки;
- формирование защитных наноструктур на поверхностях трения и износа;
- возможность использования в узлах трения, например, металл-композитный материал (например, полимерная структура);
- совместимость с минеральными и синтетическими смазками;
- седиментационная устойчивость в дисперсионной среде;
- повышение стабильности смазок при высоких температурах в зоне трения и каталитическом окислении;
- экологическая безопасность.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, Государственный контракт № 14.513.11.0072.

Список литературы

1. **Хайнике Г.** Трибохимия: Пер. с английского. М.: Мир, 1987. 584 с.
2. **Бутенко В. И.** Научные основы нанотрибологии. Таганрог: Изд. ТТИ ЮФУ, 2010. 275 с.
3. **Анищик В. М., Борисенко В. Е., Жданок С. А., Толочко Н. К., Федосюк В. М.** Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: НАН Беларуси, Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
4. **Чичинадзе А. В., Браун Э. Д., Буше Н. А.** и др. Основы трибологии (трение, износ, смазка): учебник для техн. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / Под общ. ред. А. В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 2001. 664 с.
5. **Балабанов В. И., Беклемышев В. И., Махонин И. И., Филиппов К. В.** и др. Безразборный сервис автомобиля (обкатка, профилактика, очистка, тюнинг, восстановление). М.: Изд-во "Известия", 2007. 272 с.
6. **Гаркунов Д. Н.** Триботехника. Износ и безызносность. М.: Машиностроение, 2001. 616 с.
7. **Золотухина Л. В., Батурина О. К., Пургина Т. П., Фришберг И. В.** и др. Формирование нанокристаллической структуры на поверхностях трения в присутствии нанопорошков сплавов меди в смазочном материале // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2007. № 3. С. 7—12.
8. **Бакунин В. Н., Кузьмина Г. Н., Паренаго О. П.** Высокоэффективные модификаторы трения на основе наноразмерных материалов // Трение, износ, смазка. 2009. Т. 12, № 40.
9. **Вохидов А. С., Мальков М. В.** Эффективность применения нанотехнологии эпиламирования металлических и

неметаллических материалов: износостойкость, адгезионностойкость, коррозионностойкость, снижение поверхностной энергии // Матер. Международного форума по нанотехнологиям "Rusnanotech 08". Москва, 2008.
10. **Юдин В. М., Лукашев Е. А., Ставровский М. Е.** Методы трибохимических исследований. М.: ГОУВПО "МГУС", 2004. 215 с.
11. **Буяновский И. А., Фукс И. Г., Шабалина Т. Н.** Граничная смазка: этапы развития трибологии. М.: Изд. "Нефть и газ" РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2002. 230 с.
12. **Ramaker D. E.** Bonding information from Auger Spectroscopy // Applications of Surface Science. 1985. N 21. P. 243—267.
13. **Спиркин В. Г., Фукс И. Г.** Химмотология в нефтегазовом деле. Химия смазочных масел (состав, получение и регенерация). М.: Изд. "Нефть и газ" РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. 144 с.
14. **Абрамян А. А., Балабанов В. И., Беклемышев В. И., Махонин И. И.** и др. Основы прикладной нанотехнологии. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. 208 с.

УДК 621.372.2:621.317.335.3

Д. А. Усанов, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: UsanovDA@info.sgu.ru,
А. В. Скрипаль, д-р физ.-мат. наук, проф., **А. В. Романов**, канд. физ-мат. наук, доц.,
Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 13.09.2013

Приведены результаты исследований электрофизических свойств композитных материалов на основе эпоксидного клея с включениями в виде углеродных нанотрубок в диапазоне частот от 0,3 до 6 ГГц.

Исследовано воздействие давления и ультразвука, давления и ультрафиолетового излучения на комплексную диэлектрическую проницаемость композитного материала с включениями в виде углеродных нанотрубок в ходе его изготовления.

Показано, что предварительная обработка ультразвуком углеродных нанотрубок, помещенных в диэлектрическую матрицу, может увеличить удельную электропроводность композитного материала ~ на 40 %.

Уменьшение удельной электропроводности композитного материала при использовании в качестве включений углеродных нанотрубок, предварительно подвергнутых воздействию ультрафиолетового излучения, может быть скомпенсировано воздействием внешнего давления до 150 кПа в процессе отверждения композитов.

Ключевые слова: *композиты, углеродные нанотрубки, микрополосковые фотонные кристаллы, диэлектрическая проницаемость, давление, ультрафиолетовое излучение*

D. A. Usanov, A. V. Skripal, A. V. Romanov

EFFECT OF THE EXTERNAL INFLUENCES ON THE MICROWAVE CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE MATERIALS WITH INCLUSIONS MADE OF CARBON NANOTUBES

Electrophysical properties of the composite materials (CM) based on epoxy glue with inclusions of carbon nanotubes (CNT) within the range of frequencies from 0,3 up to 6 GHz were investigated. Research was carried out of the influence of pressure, ultrasound and ultraviolet radiation on the value of a complex permittivity of CM with inclusions of CNT made during its manufacture. Preliminary processing of CNT placed in a dielectric matrix with ultrasound can increase the specific conductivity of CM by ~40 %. The decrease of this CM parameter when used as inclusions of CNT exposed to ultraviolet radiation can be compensated during the curing process of the composites by the influence of an external pressure up to 150 kPa.

Keywords: *composites, carbon nanotubes, microstrip photonic crystals, dielectric permittivity, pressure, ultraviolet radiation*

Введение

Внешние физические воздействия на углеродные нанотрубки, такие как давление, ультразвук [1], ультрафиолетовое (УФ) излучение [2], высокотемпературный отжиг [3], могут существенно изменять их электрофизические характеристики.

Модифицированные в результате таких воздействий углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве наполнителя при создании новых композитных материалов с требуемыми электрофизическими и механическими характеристиками.

Расширения диапазона изменения электрофизических и механических характеристик композитов на основе углеродных нанотрубок можно добиться путем сочетания нескольких физических воздействий. Например, одновременное воздействие ультразвука и давления использовалось авторами [4] для равномерного распределения углеродного нанонаполнителя в объеме полимерной матрицы, что позволяет значительно улучшить механические свойства композитных материалов. Использование нескольких физических воздействий, например, электрического поля и процесса горячего вальцевания (при температуре ~200 °С) при формировании композитного материала на основе полиэтилена низкого давления с добавлением углеродных нанотрубок с последующим резким охлаждением до 0 °С позволяет направленно изменять электрофизические свойства композитного материала [5]. Тепло- и электропроводность такого композитного материала в сильной степени зависят от приложенного напряжения. С ростом напряженности электрического поля наблюдалось увеличение электропроводности композитного материала, содержащего углеродные нанотрубки.

Влияние нескольких физических воздействий в основном оценивалось по изменению электропроводности композитного материала при измерениях на постоянном токе либо в низкочастотном диапазоне. В СВЧ диапазоне влияние комбинированного воздействия (давление — ультразвук, давление — ультрафиолетовое излучение) на электрофизические характеристики композитных материалов с включениями в виде углеродных нанотрубок не достаточно изучено, в то время как результаты такого влияния могут существенно отличаться от результатов, полученных в низкочастотном диапазоне [6]. Поэтому актуальной задачей остается определение влияния комбинированного физического воздействия на электрофизические характеристики в СВЧ диапазоне композитных материалов на основе диэлектрических матриц с включениями модифицированных углеродных нанотрубок.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния воздействия ультразвука, ультрафиолетового излучения, давления и их сочетаний на электрофизические характеристики в СВЧ диапазоне композитных материалов с наполнителем в виде модифицированных углеродных нанотрубок.

Модификация наполнителя в виде углеродных нанотрубок с использованием физических воздействий в виде ультразвука и ультрафиолетового излучения

Используемые при исследованиях углеродные нанотрубки были получены газофазным химическим осаждением пропанобутановой смеси на металлическом катализаторе и имели следующие размеры: диаметр ~20...50 нм, длина ~1 мкм [7]. Из них было сделано две навески (порции). Первая навеска из углеродных нанотрубок смешивалась с эпоксидной смолой без добавления отвердителя. Полученная композиционная масса делилась на две равные части. Первая часть этой композиционной массы подвергалась ультразвуковой обработке (частота УЗ колебаний 22 кГц, мощность УЗ колебаний 100 Вт) в ультразвуковой ванне УЗВ-4/150-МП в течение 30 мин, а вторая часть композиционной массы (без ультразвукового воздействия) была контрольной.

Вторая навеска из углеродных нанотрубок подвергалась воздействию УФ излучения в течение 15 мин в воздушной атмосфере. В качестве источника УФ излучения использовали бактерицидную (газоразрядную ртутную низкого давления) лампу фирмы "Philips" мощностью 6 Вт (мощность УФ излучения ~1,5 Вт). Обработанный УФ излучением наполнитель из углеродных нанотрубок смешивался с эпоксидной смолой. Таким образом, была получена третья композиционная масса. Затем в приготовленные композиционные массы добавлялся отвердитель (полиэтилполиамин) в соотношении 1:10.

Каждая из полученных таким образом трех композиционных масс делились на две равные части. Первые части каждой из трех композиционных масс заливались в пресс-форму для последующего отверждения композитного материала под давлением, при этом толщина полученного образца составляла 1 мм. Вторые части этих композиционных масс были контрольными (внешнее давление отсутствовало) и заливались в кюветы с размерами 23×10×1 мм. Отверждение эпоксидного клея происходило при комнатной температуре.

В результате был изготовлен ряд композитных образцов с добавлением углеродных нанотрубок (объемная доля v наполнителя ~0,1), которые модифицировались путем сочетания воздействия ультразвука и давления либо воздействия УФ излучения и давления, при этом варьируемой величиной было внешнее давление.

Выбор давления при воздействии на композитный материал ограничен механическим разрушением композитного образца. На заключительном этапе эксперимента, в процессе отверждения композитного связующего, использовалось внешнее давление P, которое варьировалось в диапазоне ~0...150 кПа.

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости композитных материалов, содержащих модифицированные углеродные нанотрубки

С помощью анализатора цепей *N5230A Agilent PNA-L Network Analyzer* в диапазоне частот 0,3...6 ГГц, аналогично тому, как это было описано в [8], были измерены частотные зависимости коэффициента прохождения D электромагнитного излучения СВЧ диапазона, взаимодействующего с микропо-

лосковой структурой, один из воздушных отрезков которой был частично заполнен композитным материалом, полученным путем сочетания давления, УФ излучения и ультразвука.

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{комп}$ композитного материала, который заполнял один из воздушных отрезков микрополосковой линии передачи, необходимо решить обратную задачу: найти действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости композита. По спектрам прохождения D электромагнитного излучения, взаимодействующего с исследуемым образцом, которая обладает резко выраженной частотной зависимостью, при известном теоретическом описании этой зависимости такая задача решалась с использованием метода наименьших квадратов [9].

При реализации этого метода находится такое значение параметра $\varepsilon_{комп}$, при котором сумма $S(\varepsilon_{комп})$ квадратов разностей экспериментальных $D_{эксп_n}$ и расчетных $D(\varepsilon_{комп}, f_{эксп_n})$ значений коэффициентов прохождения электромагнитной волны

$$S(\varepsilon_{комп}) = \sum_n (|D_{эксп_n}| - |D(\varepsilon_{комп}, f_{эксп_n})|)^2 \quad (1)$$

принимает минимальное значение S_{min}.

Искомое значение комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала в виде $\varepsilon_{комп} = \varepsilon'_{комп} - i\varepsilon''_{комп}$ определяется численным методом с помощью ЭВМ в результате решения системы уравнений

$$\frac{\partial S(\varepsilon'_{комп})}{\partial \varepsilon'_{комп}} = 0, \quad \frac{\partial S(\varepsilon''_{комп})}{\partial \varepsilon''_{комп}} = 0 \quad (2)$$

относительно действительной $\varepsilon'_{комп}$ и мнимой $\varepsilon''_{комп}$ частей диэлектрической проницаемости композитного материала.

На рис. 1 представлены экспериментальные частотные зависимости (дискретные точки) коэффициентов прохождения D (по мощности) электромагнитной волны, взаимодействующей с микрополосковой структурой, содержащей образцы из композитного материала с фиксированной объемной долей наполнителя в виде углеродных нанотрубок, подвергнутых различным внешним воздействиям (на рисунке представлена частотная зависимость вблизи резонансного пика).

На этом же рисунке представлены расчетные частотные зависимости (кривые) коэффициента прохождения D при значениях комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{комп}$, которые были определены из решения системы уравнений (2).

Для оценки влияния комбинированного воздействия на комплексную диэлектрическую проницаемость композитного материала с включениями в виде углеродных нанотрубок были предварительно получены зависимости комплексной

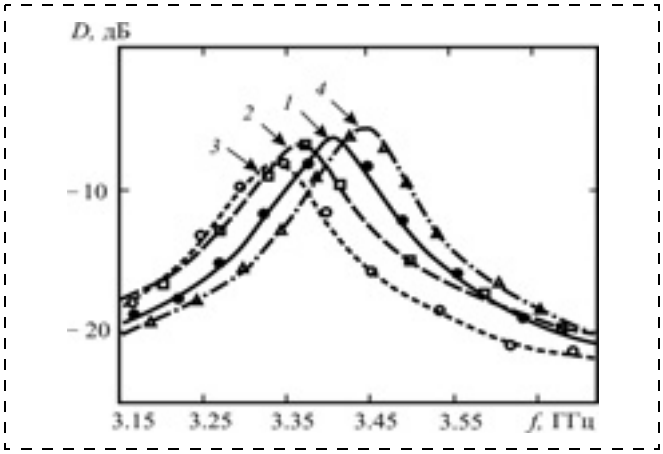

Рис. 1. Экспериментальные (дискретные точки) и расчетные (кривые) частотные зависимости коэффициента прохождения *D* электромагнитной волны, взаимодействующей с микрополосковой структурой, содержащей образцы из композитного материала с объемной долей ν наполнителя (ν = 0,1) в виде углеродных нанотрубок, подвергнутых обработке с помощью давления (*2*), ультразвука (*3*), УФ излучения (*4*) и без обработки (*1*)

диэлектрической проницаемости композитного материала от внешнего воздействия в виде ультразвука, давления и УФ излучения в отдельности. Это необходимо для выбора оптимальной длительности внешнего воздействия, при которой наблюдается максимальное изменение комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала.

По полученным экспериментальным данным (на частоте резонанса $f \approx 3{,}4$ ГГц), представленным на рис. 2, *б*, можно сделать вывод о том, что при фиксированной объемной доли наполнителя $\nu = 0{,}1$ оптимальное время t воздействия ультразвука на углеродные нанотрубки составляет 30 мин, при котором достигается максимальное значение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композита. При воздействии ультрафиолетового излучения оптимальное время обработки составляет $t = 15$ мин, при котором достигается минимальное значение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композита.

Исследование влияния давления на комплексную диэлектрическую проницаемость композитного материала на основе эпоксидного клея с различными значениями объемной доли наполнителя в виде углеродных нанотрубок в СВЧ диапазоне было проведено в работе [1]. Было показано, что с ростом давления линейно увеличивается мнимая часть диэлектрической проницаемости композитного материала, определяющая диэлектрические потери в СВЧ диапазоне, что связано с ростом удельной электропроводности композитного материла в целом. Наблюдаемая линейная зависимость электропроводности композитного материала от давления при малых значениях объемной доли наполнителя хорошо согласуется с результатами, полученными другими исследователями [10].

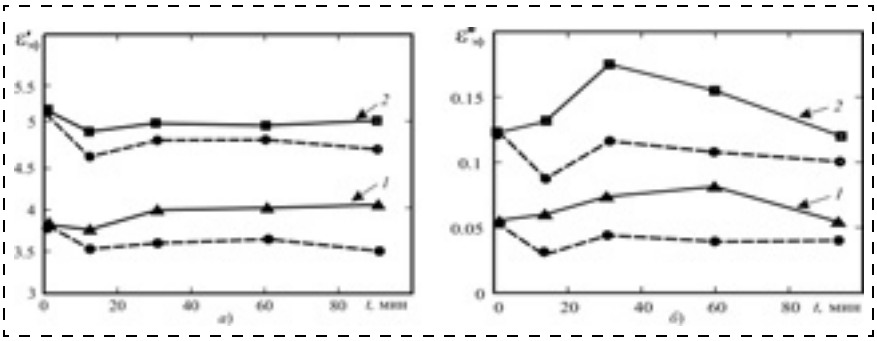

Рис. 2. Зависимости действительной (*а*) и мнимой (*б*) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от длительности воздействия УФ излучения (штриховая линия) или ультразвука (сплошная линия) при различных значениях объемной доли ν наполнителя (*1* — 0,05; *2* — 0,1)

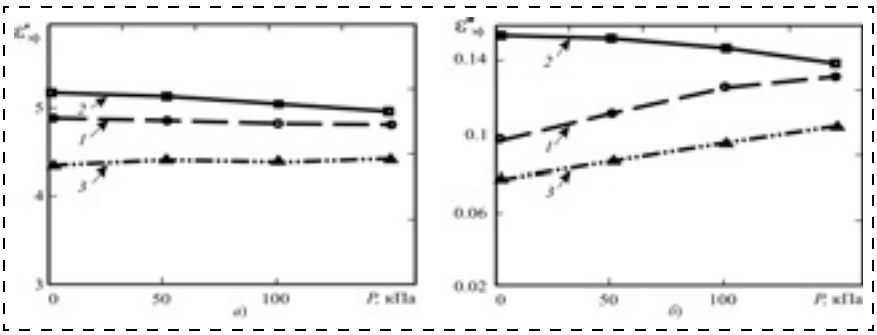

Рис. 3. Зависимости действительной (*а*) и мнимой (*б*) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала при комбинированном воздействии:
1 — без предварительной обработки; *2* — ультразвука; *3* — УФ излучения от внешнего давления

Для образцов композитного материала с включениями в виде углеродных нанотрубок, подвергнутых комбинированному воздействию ультразвука и давления, либо УФ излучения и давления, были получены частотные зависимости коэффициента прохождения *D* электромагнитного излучения СВЧ диапазона.

Путем решения обратной задачи была определена комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{эф}$ композитного материала, полученного в результате комбинированного воздействия ультразвука, УФ излучения и давления.

Полученные данные в виде зависимости действительной (*а*) и мнимой (*б*) частей комплексной диэлектрической проницаемости (на частоте резонанса $f \approx 3{,}4$ ГГц) композитного материала, содержащего модифицированные углеродные нанотрубки, от приложенного внешнего давления представлены на рис. 3.

Было установлено, что после предварительной обработки композитного материала ультразвуком и последующего отверждения его под давлением происходит уменьшение (кривая *2*) как мнимой, так и действительной частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала, что связано с воздействием давления непосредственно на многослойные углеродные нанотрубки в диэлектрической матрице, а не на их агломераты, как в случае, когда наполнитель из углеродных трубок не подвергался предварительной ультразвуковой обработке (кривая *1*) [11, 12].

Существенное изменение диэлектрической проницаемости наблюдается для композитных образцов, полученных путем предварительной обработки композитного материала ультрафиолетом в течение $t = 15$ мин и затем отверждения его под давлением (кривая *3*). Такой же характер зависимости диэлектрической проницаемости композитного материала от внешнего давления наблюдается для композитных образцов, которые были отверждены под давлением без предварительной модификации углеродных нанотрубок. Образцы композитного материала, содержащие углеродные нанотрубки, которые были обработаны УФ излучением, характеризуются изначально более низким значением диэлектрической проницаемости композитного материала, чем необработанные, при этом с увеличением внешнего давления наблюдается практически линейное увеличение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости. Наблюдаемое увеличение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала при комбинированном воздействии связано с ростом электропроводности, обусловленным ростом числа точечных омических контактов между ближайшими углеродными трубками.

Заключение

Таким образом, показано, что предварительная обработка ультразвуком наполнителя из углеродных нанотрубок, помещенных в диэлектрическую матрицу, может увеличить удельную электропроводность композитного материала на ~40 %.

Уменьшение удельной электропроводности композитного материала при использовании в качестве включений углеродных нанотрубок, предварительно подвергнутых воздействию УФ излучения в течение 15 мин, может быть скомпенсировано с помощью изменения технологии создания композитов путем применения в процессе отверждения внешнего давления до 150 кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Совета по грантам Правительства Российской Федерации для государственной поддержки

научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования и научных учреждений государственных академий наук (грант 11.G34.31.0030), Федеральной целевой программы "Научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы (госконтракт № 16.740.11.0512) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-02-31880).

Список литературы

1. **Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Романов А. В.** Влияние внешних физических воздействий на СВЧ характеристики композитных материалов, содержащих углеродные микро- и нановключения // Нано- и микросистемная техника 2011. № 3. С. 12—16.

2. **Романов А. В., Усанов Д. А., Скрипаль А. В.** Управление СВЧ-характеристиками композитных материалов с наполнителем из углеродных нанотрубок воздействием ультрафиолетового излучения // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 91—95.

3. **Castillejos E., Bachiller-Baeza B., Perez-Cadenas M., Gallegos-Suarez E., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., Tamargo-Martinez K., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. D.** Structural and surface modifications of carbon nanotubes when submitted to high temperature annealing treatments // J. Alloys Compd. 536S. 2012. P. 460—463.

4. **Isayev A. I., Kumar R., Lewis T. M.** Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer—nanocomposites containing carbon nanotubes // Polymer. 2009. Vol. 50. P. 250—260.

5. **Ferrara M., Neitzert H.-C., Sarno M., Gorrasi G., Sannino D., Vittoria V., Ciambelli P.** Influence of the electrical field applied during thermal cycling on the conductivity of LLDPE/CNT composites // Physica E. 2007. Vol. 37. P. 66—71.

6. **Kane C. L., Mele E. J., Lee R. S., Fischer J. E., Petit P., Dai H., Thess A., Smalley R. E., Verschueren A. R. M., Tans S. J. and Dekker C.** Temperature-dependent resistivity of single-wall carbon nanotubes // Europhys. Lett. 1998. Vol. 41 (6). P. 683—688.

7. **Ткачев А. Г., Мищенко С. В., Коновалов В. И.** Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 7—8. С. 100—108.

8. **Пономарев Д. В., Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Абрамов А. В., Боголюбов А. С., Куликов М. Ю., Романов А. В.** Фотонные структуры в СВЧ-диапазоне и их применение для измерения параметров композитов с включениями из углеродных нанотрубок и жидких диэлектриков // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2010. Т. 13, № 3. С. 26—33.

9. **Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Романов А. В.** Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2011. № 1. С. 106—110.

10. **Park M., Kim H., Youngblood J. P.** Strain-dependent electrical resistance of multiwalled carbon nanotube/polymer composite films // Nanotechnology. 2008. Vol. 19 (5). P. 055705.

11. **Knite M., Tupureina V., Fuith A., Zavickis J., Teteris V.** Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain // Materials Science and Engineering C 27. 2007. P. 1125—1128.

12. **Gang Yin, Ning Hu, Yoshifumi Karube, Yaolu Liu, Yuan Li and Hisao Fukunaga.** A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity // Journal of Composite Materials. 2011. Vol. 45 (12). P. 1315—1323.

УДК 537.534.2:679.826

Н. В. Побойкина, инженер,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук (ИСВЧПЭ РАН)
E-mail: iuhfseras2010@yandex.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛМАЗА В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛООТВОДЯЩЕГО ЭЛЕМЕНТА: МЕТОДЫ И УСТРОЙСТВА ВЫРАЩИВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК И ПЛАСТИН

Поступила в редакцию 22.10.2013 г.

Приводится краткий обзор организаций, занимающихся в России выращиванием поликристаллических алмазных пленок. Рассмотрены наиболее распространенные в мире конструкции СВЧ плазменных технологических установок.

Ключевые слова: *поликристаллические алмазные пленки, CVD-метод, пластины*

N. V. Poboykina

THE USE OF DIAMOND AS A HEAT SINK ELEMENT: METHODS AND DEVICES OF GROWING DIAMOND FILMS AND PLATES

Below is a brief review of the organizations involved in polycrystalline diamond films growing in Russia. The designs of microwave plasma reactors most widespread in the world are considered.

Keywords: *polycrystalline diamond films, CVD-method, wafers*

Введение

При изготовлении электронных приборов, для сохранения эксплуатационных характеристик при работе в экстремальных условиях необходимо в их конструкции закладывать высокоэффективные теплоотводящие элементы.

В настоящее время для решения этих задач широко используется алмаз, в основном, — поли-

кристаллический. Это объясняется относительной простотой методов и установок выращивания поликристаллических пластин, а также физическими свойствами алмаза. Как известно, теплопроводность алмаза (монокристаллического) при комнатной температуре составляет более 20 Вт/(см · К), что превышает теплопроводность меди в 5 раз [1]. Конечно, идеальным вариантом было бы использование монокристаллического алмаза — природного или синтетического, и в этом направлении работает лаборатория газофазного осаждения алмаза Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк). Достигнутый ими размер монокристаллических CVD (*Chemical Vapor Deposition*) алмазов составляет 8 мм, а размер поликристаллических CVD алмазных пластин составляет 50 мм в диаметре. Все работы по росту CVD алмаза проводят в институте на установках BJS 150, УРС-01/В.

В том же Троицке, в ООО "Оптосистемы" разработана CVD-установка ARDIS 100 для осаждения поли-, моно- и нанокристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме $CH_4 + H_2$. Диаметр получаемых алмазных поликристаллических пластин составляет 75 мм.

Ростом моно- и поликристаллических алмазных пленок успешно занимаются в Институте прикладной физики РАН (ИПФ РАН). В институте разработана серия оригинальных ростовых СВЧ плазменных установок.

Ведутся работы и в национальном Научном центре "Харьковский физико-технический институт". В обзорной работе [2] сотрудников этого центра приведена "наглядная" история развития СВЧ плазменных реакторов для выращивания поликристаллических пленок алмаза, начиная от простейшего и до реакторов, учитывающих не только моды, на которых поджигается плазма, но и сами подложки, на которые осаждаются пленки. Кроме того, в работе проанализированы созданные компьютерные модели протекающих процессов роста и построения на их основе реакторов. Используя их, можно управлять кристаллической структурой получаемых пленок от поликристаллической (PCD), микрокристаллической (MCD) и нанокристаллической (NCD) вплоть до ультракристаллической (UNCD), путем изменения условий осаждения и состава газов.

В еще одной обзорной работе Ральченко В. Г. и Конова В. И. [3], касающейся применения CVD-алмазов в электронике, приведен краткий анализ способов выращивания и характеристик получаемых поликристаллических алмазных пластин, а также упоминаются некоторые конструкции технологических установок. В работе указываются основные направления послеростовой обработки поверхности для обеспечения последующего формирования слоев для активных приборов (полевые транзисторы), детекторов ионизирующего излучения, акустоэлектронных устройств и пассивных компонентов — теплоотводящих подложек.

Устройства выращивания алмазных пленок

В последние годы основная масса публикаций касается СВЧ плазменных методов и соответствующих ростовых установок. Усилия разработчиков, прежде всего, направлены на решение следующих задач:

- оптимизации режимов роста;
- увеличения размеров выращиваемых поликристаллических подложек.

На решение этих проблем направлено значительное число работ японских авторов [4—7].

Кратко остановимся на основных конструкциях СВЧ плазменных технологических установок, обеспечивающих рост CVD-пленок поликристаллического алмаза при пониженных давлениях в рабочей камере.

В 80-х годах прошлого столетия исследователи из Японии создали установку, которая позволяла выращивать алмазные пленки на неалмазных подложках с непрерывным потоком газовой смеси, состоящей из CH_4 (до 4 %) и H_2 (96 % и более). Конструкция представлена на рис. 1 [8].

В патенте США [9] представлена более совершенная конструкция резонаторного типа, причем резонатор может настраиваться на нужную моду с помощью плунжера. Ввод энергии в реактор осуществляется с помощью антенны-штыря. Конструкция (рис. 2) направлена на решение нескольких проблем:

- увеличение размера пластин, на которые наносится слой поликристаллического алмаза;
- повышение равномерности осаждения;
- повышение скорости осаждения.

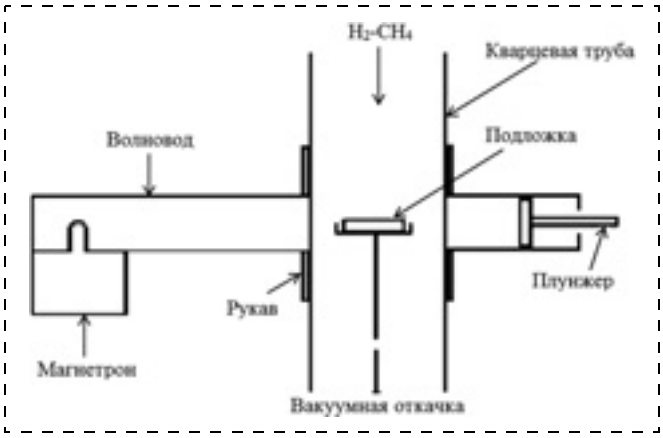

Рис. 1. Схема установки

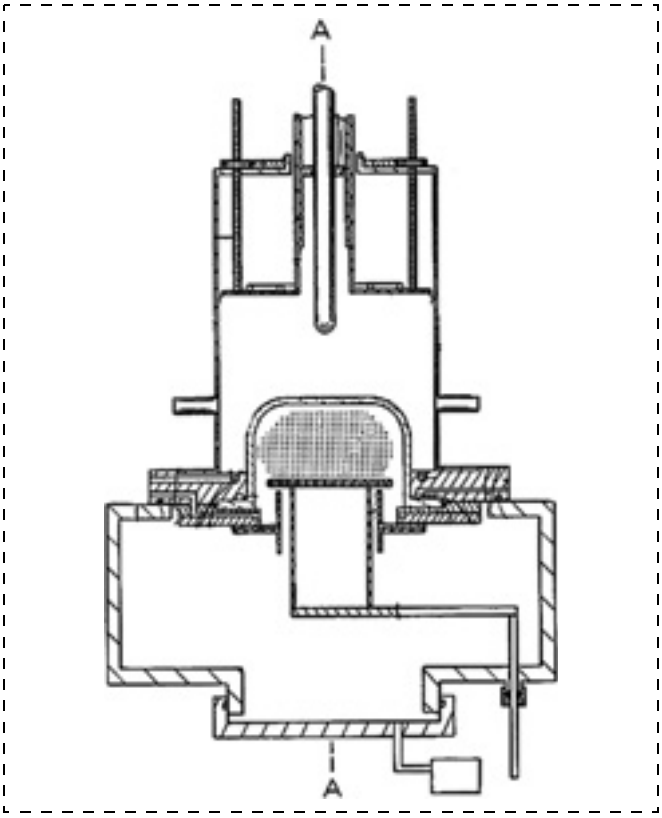

Рис. 2. Установка с настройкой резонатора на определенную моду

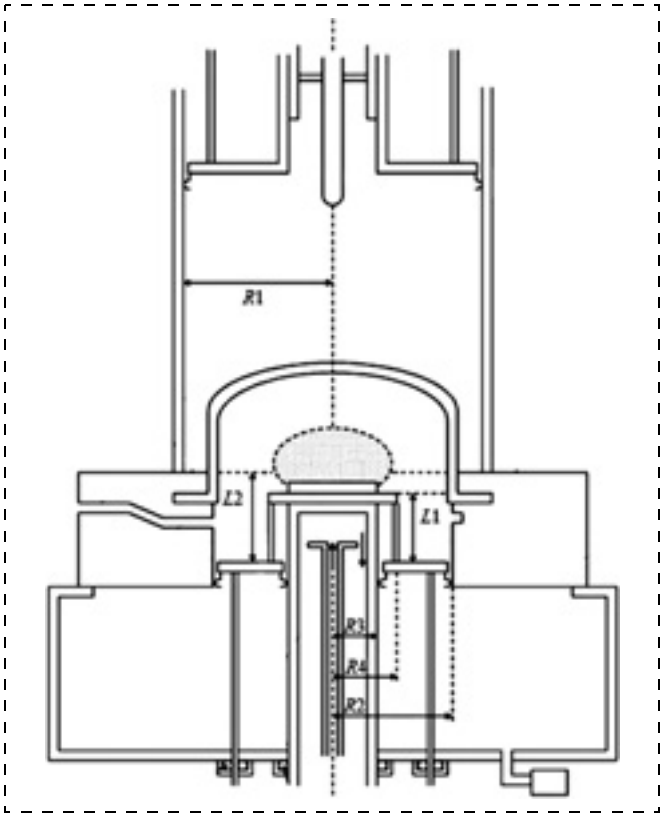

Рис. 3. Установка по патенту [10]

На рис. 3 представлена усовершенствованная предыдущая конструкция, предназначенная для обработки пластин большого диаметра с большими скоростями при повышенных давлениях, за счет изменения размеров реакционной камеры [10].

Компания AIXTRON AG из Германии предложила свою конструкцию СВЧ реактора — эллиптический реактор [11], что позволило повысить производительность и стабильность технологического процесса. Особенность состоит в том, что процесс осаждения происходит в одном фокусе эллипсоида, где поджигается плазма, а возбуждение резонатора — в другом фокусе эллипсоида. Схема предложенной конструкции показана на рис. 4.

Еще одна немецкая компания Unaxis Deutschland Holding Gmbh предложила для увеличения площади обрабатываемых пластин использовать несколько источников СВЧ плазмы, которые располагаются параллельно друг другу и в одной плоскости над подложкой [12]. Схема установки с распределенной плазмой представлена на рис. 5.

Для повышения плотности плазмы в работе [5] предложена конструкция, представленная на рис. 6. Особенность в том, что СВЧ плазма располагается между двух проводников, размещенных на небольшом расстоянии друг от друга (~10 мм), на одном из которых размещается пластина для осаждения алмаза.

В работе [6] проблема повышения плотности плазмы в зоне осаждения решается комбинацией двух разрядов — СВЧ и постоянного. Разряд имеет форму тонкого однородного диска (рис. 7).

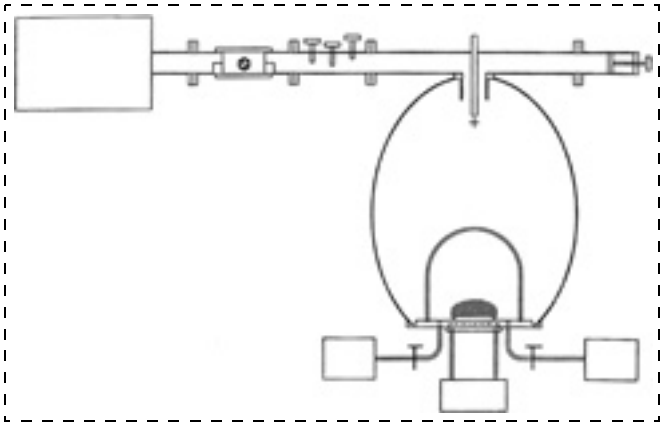

Рис. 4. Схема эллиптического реактора

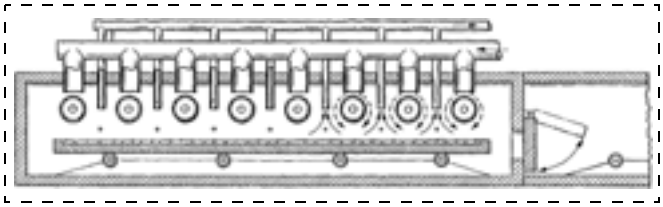

Рис. 5. Схема установки с распределенной плазмой

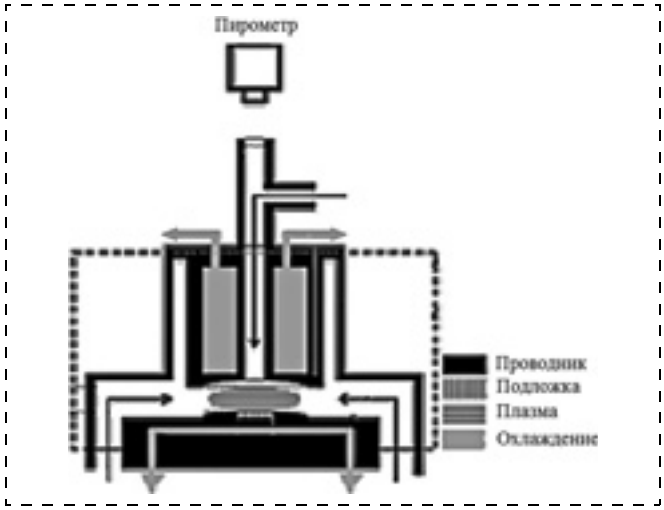

Рис. 6. Конструкция установки, предложенная в работе [5]

Рис. 7. Форма разряда

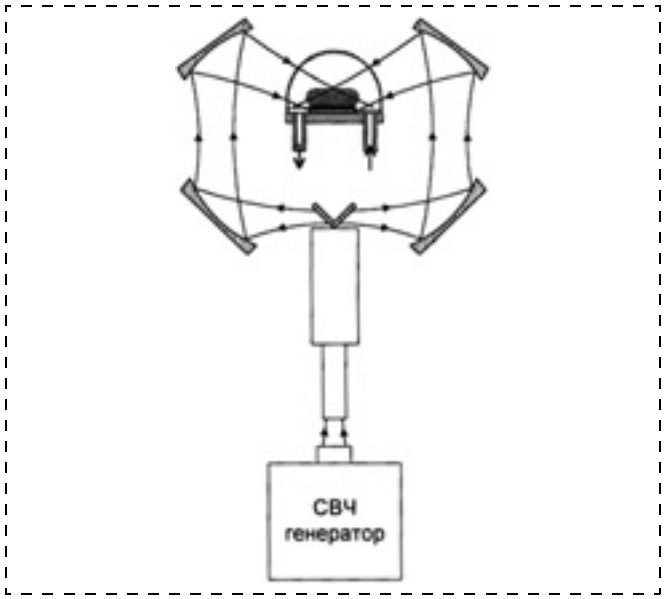

Рис. 8. Конструкция установки с квазиоптической системой распределения СВЧ поля

Как упоминалось выше, конструкции ИПФ РАН отличаются оригинальностью [13, 14]. В первой конструкции [13] для повышения скорости осаждения использован генератор с повышенной частотой (30 ГГц) по сравнению с обычно используемой 2,45 ГГц. Вторая конструкция [14] показана на рис. 8. Основная идея этой конструкции — фокусировка СВЧ излучения с помощью зеркал квазиоптической электродинамической системы в области размещения подложки, где создается плазма с повышенной плотностью, а это означает, что скорость осаждения повышается.

Задача повышения размеров (диаметров) осаждаемых пленок поликристаллического алмаза решается, на первый взгляд, довольно просто — необходимо заменить обычно используемую частоту 2,45 ГГц на частоту 915 МГц. Но при этом резко падает плотность мощности на подложке. Для компенсации этого явления необходимо значительно увеличивать мощность СВЧ генератора (до десятков, сотен киловатт). При реализации таких решений на первый план выходит экономическая целесообразность.

Теплоотводящие элементы

Как отмечалось выше, идеальным теплоотводом для мощных приборов, работающих в экстремальных условиях, мог бы быть монокристаллический алмаз, но пока размеры формируемых монокристаллических пластин не позволяют серийно выпускать такие приборы. Поэтому для улучшения теплоотводящих свойств подложек, последние научились делать комбинированными — из поликристаллического и монокристаллического алмаза [15]. Суть предложенного решения — расположение на подложкодержателе монокристаллов-затравок с ориентацией поверхности (100) и создании центров нуклеации на поверхности подложкодержателя, свободной от монокристаллов-затравок. Затем проводится одновременное осаждение CVD-методом эпитаксиального слоя на поверхности монокристаллов-затравок и поликристаллической алмазной пленки на остальной поверхности подложкодержателя. В результате химического осаждения из газовой фазы алмаза происходит сращивание монокристаллического и поликристаллического алмазов по боковой поверхности монокристаллов-затравок с образованием алмазной пластины большой площади, содержащей срощенные вместе монокристаллический и поликристаллический алмазы.

Это позволяет решить сразу несколько технологических проблем:

- улучшить теплоотводящие свойства пластин, применяемых для теплоотводов;
- увеличить сами пластины (75 мм и более).

Все это улучшает экономические показатели производства приборов экстремальной электроники.

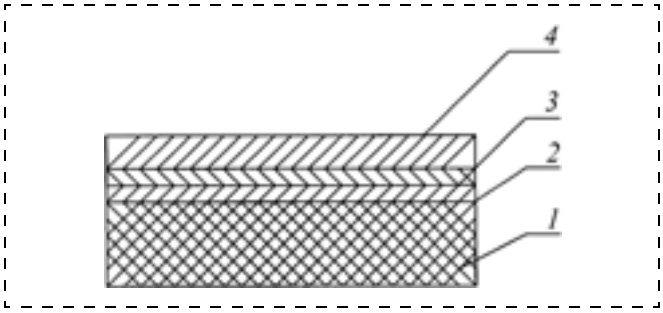

Рис. 9. Структура теплоотвода с металлизированной пластиной

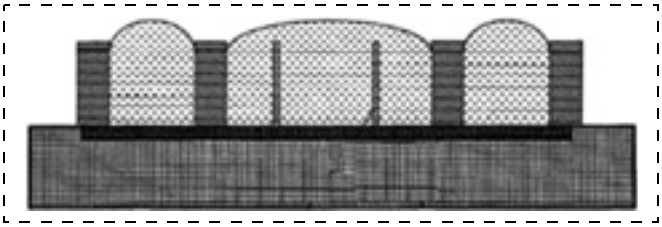

Рис. 10. Устройство отвода теплоты на основе тепловых трубок

Что касается конструкций самих теплоотводов с использованием алмаза, то, на наш взгляд, следует остановиться на нескольких.

Первая, и самая простая, конструкция — это металлизированная пластина алмаза [16]. Сущность данной конструкции (рис. 9) в металлизированной пластине алмаза, содержащей промежуточный слой между пластиной алмаза (1) и металлизацией (4) в виде слоя материала промежуточного слоя и слоя соединения его с углеродом (2), обеспечивающий адгезию металла к алмазу. Промежуточный слой выполнен в виде слоя кремния (3) толщиной 0,04...0,1 мкм и слоя соединения кремния с углеродом с концентрацией кремния в нем $10^{19}...10^{21}$ ат/см^2.

Также следует отметить использование для эффективного отвода теплоты от электронных приборов тепловых трубок [17]. Устройство отвода теплоты выполнено в виде группы герметичных ячеек, размещенных на электронном приборе со стороны тепловыделяющих элементов, противоположная сторона ячеек размещена на поверхности пластины, выполненной из материала с высокой теплопроводностью, внутренние поверхности ячеек изготовлены из материала, хорошо смачиваемого жидким рабочим телом, или покрыты тонким слоем такого материала. Верхняя же часть стенок изготовлена из материала, плохо смачиваемого жидким рабочим телом. Внутренний объем ячеек частично заполнен жидким рабочим телом, остальной объем заполнен парами рабочего тела. Конструкция поясняется рис. 10.

Заключение

К сожалению, объем статьи не позволяет более полно проанализировать как способы выращивания алмазов (моно- и поликристаллических), устройств для их получения, так и большое многообразие конструкций теплоотводящих элементов. Представленные установки для выращивания алмаза CVD-методом позволяют создавать пластины поликристаллического алмаза диаметром 75...100 мм. Однако экономическая целесообразность и эффективность технологических процессов выращивания CVD-алмазов в основном определяется конструкциями установок, создающими высокую плотность СВЧ плазмы в области синтеза и осаждения пленок. Поэтому разработка оригинальных конструкций технологических установок для решения этих проблем по-прежнему актуальна.

Работа выполнена в рамках реализации Постановления Правительства России от 09 апреля 2010 года № 218, договора № 02.G36.31.0005 от 23 мая 2013 г. между ФГУП "НПП "Исток" и Минобрнауки России и договора № 33/211-13 от 22 февраля 2013 г. между ИСВЧПЭ РАН и ФГУП "НПП "Исток".

Список литературы

1. **Field J. E.** The Properties of Diamond. London: Academic Press, 1990. 674 p.
2. **Волков Ю. Я., Стрельницкий В. Е., Ушаков В. А.** Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение // ФІП ФИП PSE. 2013. Т. 11, № 1. С. 26—45.
3. **Ральченко В., Конов В.** CVD-алмазы. Применение в электронике // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 4. С. 58—67.
4. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Fujimori N.** Numerical Analysis of Power Absorption and Gas Pressure Dependence of Microwave Plasma Using a Tractable Plasma. Description // Diamond & Related Materials. 2006. Vol. 15. P. 1395—1399.
5. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Sikata Si.** Simulation with an Improved Plasma Model Utilized to Design a New Structure of Microwave Plasma Discharge for Chemical Vapor Deposition of Diamond Crystals // Diamond & Related Materials. 2008. Vol. 17. P. 494—497.
6. **Fuji K., Sumimoto T., Hatta A.** Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD // NASA/CP — 2001-210948. Proc. of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001). 2001. 348 p.
7. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Shikata S.** Simulation of Microwave Plasmas Concentrated on the Top Surface of a Diamond Substrate with Finite Thickness // Diamond & Related Materials. 2006. Vol. 15. P. 1383—1388.
8. **Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N.** Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma // Journal of Crystal Growth. 1983. Vol. 62. P. 642—644.
9. **Apparatus** for the coating of materials on a substrate using a microwave or UHF plasma: пат. США US 5311103. // Jes Asmussen, Jie Zhang 10.05.1994.
10. **Microwave** plasma reactors: пат. США US 8316797. // Jes Asmussen, Timothy Grotjohn, Donnie K. Reinhard et al. 27.11.2012.
11. **Plasmareaktor:** пат. из Германии DE 19507077 // M. Fuener, P. Koidl, C. Wild. 25.04. 1996.
12. **Device** for the plasma deposition of a polycrystalline diamond: пат. США US 6487986. // M. Liehr, L. Schafer. 03.12.2002.
13. **Высокоскоростной** способ осаждения алмазных пленок из газовой фазы в плазме СВЧ-разряда и плазменный реактор для его реализации: пат. Рос. Федерации RU 2215061. // Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Литвак А. Г., Быков Ю. В., Денисов Г. Г., Иванов О. А., Колданов В. А. 27.10.2003.
14. **Плазменный** реактор для высокоскоростного осаждения алмазных пленок и газовой фазы: пат. России RU 2416677. // Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Денисов Г. Г., Соболев Д. И. 20.04.2011.
15. **Способ** получения пластины комбинированного поликристаллического и монокристаллического алмаза: пат. России RU 2489532. // Духновский М. П., Федоров Ю. Ю., Ратникова А. К., Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Мичников А. Б. 10.08.2013.
16. **Металлизированная** пластина алмаза и способ ее изготовления: пат. России RU 2285977. // Крысов Г. А., Духновский М. П., Ратникова А. К. 20.10.2006.
17. **Устройство** отвода теплоты от микропроцессорного устройства и способ его изготовления: пат. России RU 2298253. // Ермаков С. А. 27.04.2007.

УДК 621.382.049.77

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

КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТРИЦЫ СИЛОВЫХ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ КЛЮЧЕЙ

Поступила в редакцию 21.10.2013

Представлены конструкция и технология изготовления матрицы силовых микроэлектромеханических ключей. Рассмотрены основные конструктивные и технологические особенности создания кристалла МЭМС-ключа с электростатическим способом управления замыканием контактной группы. Определены перспективы применения матрицы силовых микроэлектромеханических ключей для коммутации постоянного и низкочастотного переменного тока в приборах средней мощности.

Ключевые слова: *кремниевая технология, микромеханический элемент, матрица, МЭМС-ключ, металлическая плата, низкоомные электроды, силовая электроника*

V. V. Amelichev, S. S. Generalov, A. V. Yakukhina, S. V. Shamanaev, V. V. Platonov

THE DESIGN AND TECHNOLOGY OF THE MATRIX OF POWER MICROELECTROMECHANICAL KEYS

Presented below are design and technology for manufacture of the matrix of power microelectromechanical keys, including the basic specific features of a MEMS chip key with an electrostatic control circuit of the contact group, and also the prospects for application of the matrix of power microelectromechanical keys for switching of DC and low-frequency AC in medium power devices.

Keywords: *silicon technology, micromechanical element, matrix, MEMS switch, metal board, low-resistance electrodes, power electronics*

Введение

Ежегодно большое число электромеханических реле находят применение в устройствах и системах автоматического управления и контроля, в приборах и механизмах, в бытовой технике и на транспорте. Обычно реле имеют относительно большой размер и могут занимать до 80 % места на печатных платах. Для процесса коммутации в таких реле требуется полный ток около 60 мА и напряжение питания +12 В [1]. Вследствие этого изделия с большим числом реле имеют большую энергоемкость и немалые габаритные размеры.

Одним из вариантов решения проблемы является использование микромеханического реле, изготовленного по технологии микросистемной техники [2]. Ранее большая часть исследований по созданию микромеханического реле фокусировалась на коммутации маломощных высокочастотных сигналов в приборах радиосвязи [3—5]. Но проблема обеспечения коммутации постоянного и низкочастотного переменного тока средней мощности остается актуальной и в настоящее время. Для ряда применений, включая аэрокосмическую технику, эта проблема может быть решена с помощью раз-

личных массивов силовых МЭМС-ключей, по сути, представляющих собой микромеханическое реле, но с той особенностью, которая позволяет использовать технический интеллект интегральной электроники для более рационального применения. Объединение микромеханических и полупроводниковых элементов в однокристальную или многокристальную микросистему позволит оптимально распределять токовую нагрузку в массиве силовых МЭМС-ключей и проводить диагностирование их состояния.

По сравнению с полупроводниковыми устройствами, например транзисторами и тиристорами, микромеханическое реле имеет преимущество в связи с более высоким сопротивлением в разомкнутом состоянии. Это обусловлено гальванической изоляцией, которая обеспечивается воздушным зазором между электрическими контактами реле.

Принципы работы микромеханических реле могут быть основаны на различных физических эффектах, таких как электромагнитный, пьезоэлектрический, тепловой и электростатический. В настоящее время микромеханические приборы с электростатическим управлением наиболее распространены. Электростатический актюатор (микропривод), с помощью которого осуществляется включение и выключение переключателя, состоит из двух электрически изолированных обкладок, одна из которых расположена на неподвижном основании, другая на подвижной пластине, прикрепленной к основанию упругими элементами [6]. При подаче разности потенциалов на обкладки между ними возникают силы электростатического притяжения, в результате действия которых упругий элемент притягивается к основанию, замыкая контактные элементы. Такие МЭМС-ключи часто находят применение в электронных устройствах управления.

Преимущества электростатического привода МЭМС-ключа состоят в крайне малой потребляемой мощности (ток потребляется только при переключении, типовое значение потребляемой мощности на один цикл переключения составляет значение, не превышающее 1 нВт). При этом с использованием современных технологий обеспечивается простота изготовления и относительно высокая скорость переключения, время отклика составляет 20 мкс [7].

Конструкция силового МЭМС-ключа

Согласно расчетным данным медные шины толщиной 40 мкм и шириной 250 мкм позволяют пропускать ток до 5 А, что в большинстве случаев является достаточным для питания устройств средней мощности [8]. Тонкопленочная технология, применяемая в ИС, не позволяет достигать таких толщин медных проводников, поэтому необходимо использовать потенциальные возможности технологии печатных плат и методы соединения кремниевых кристаллов с ними. Для улучшения теплоотвода силового МЭМС-ключа в конструкции целесообразно применять печатные платы с металлическим основанием. Например, хорошим вариантом является плата типа Т-111 фирмы *Totking* с алюминиевым основанием толщиной 2 мм и изоляционным слоем толщиной 150 мкм на основе композитных материалов. В качестве рабочей металлизации в таких платах используют медь толщиной 35 мкм со слоями никеля 2,5...5 мкм и золота 0,1...0,25 мкм, нанесенного иммерсионным способом.

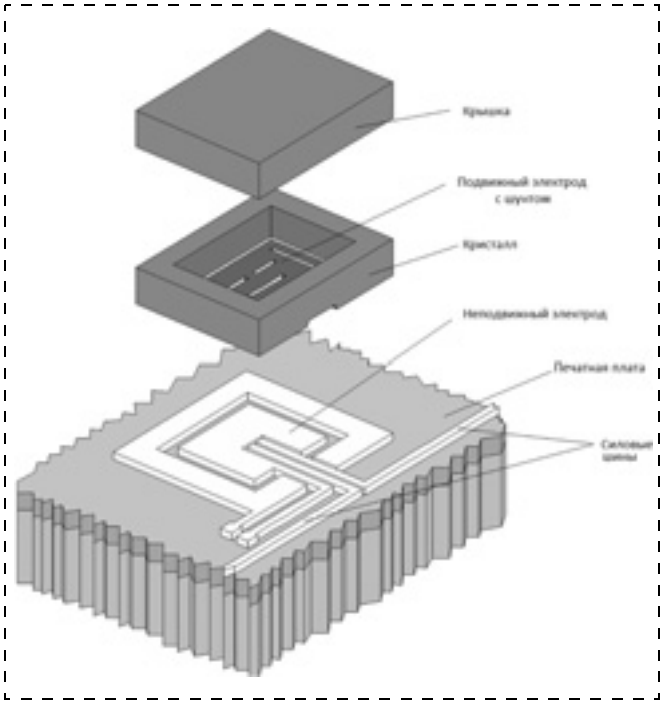

Рис. 1. Эскиз конструкции силового МЭМС-ключа

На рис. 1 представлен эскиз конструкции силового МЭМС-ключа на основе печатной платы с монтируемыми на нее последовательно двумя кремниевыми кристаллами. Первый кристалл, который монтируется на плату, содержит микромеханический элемент в виде пластины, закрепленной к основанию кристалла с помощью упругих балок. Под действием электростатических сил эта пластина будет притягиваться к электроду на плате, а расположенный на пластине шунт замыкать токовые шины, расположенные тоже на плате.

Второй кристалл кремния служит для защиты микромеханического элемента от загрязнений, которые могут попасть в зазор между электродами. Зазор между электродами обеспечивается технологией изготовления кристалла силового МЭМС-ключа и влияет на значение управляющего напряжения. Исходя из размеров конструктивных элементов (площадь электрода, толщина и ширина кремние-

вых балок, зазор между электродами) было рассчитано значение управляющего напряжения силового МЭМС-ключа, которое составило 25...30 В.

Технология кремниевого кристалла силового МЭМС-ключа

Процесс изготовления кристалла микромеханического реле может быть совместим с технологией интегральных схем на основе КМОП и биполярных ИС. При этом для реализации всех топологических элементов достаточно иметь проектные нормы не менее 1,5 мкм. Основным элементом микромеханического реле является МЭМС-ключ, представляющий собой систему микромеханических и электрических элементов, расположенных на площади в несколько квадратных миллиметров. Технологический маршрут изготовления кристалла МЭМС-ключа содержит семь фотолитографических циклов, совершаемых по лицевой и обратной стороне кремниевой пластины.

В качестве исходного материала для создания кристалла МЭМС-ключа используется подложка монокристаллического кремния электронного типа проводимости КЭФ-4,5 (100) толщиной 420...430 мкм с двусторонней полировкой (ДП). На первом этапе происходит формирование основания микромеханической структуры кристалла МЭМС-ключа. Пластина кремния окисляется до толщины SiO_2 0,5 мкм, и на нее затем осаждают слой нитрида кремния Si_3N_4 толщиной 0,15 мкм. Затем проводится первый цикл фотолитографии, в котором топология фигуры прямоугольной формы переносится на слой комбинации диэлектриков. Таким образом, создается химически стойкая маска для последующего анизотропного травления кремния в растворе щелочи. На этом этапе, помимо основного элемента, формируются дополнительные фигуры (метки) для последующего совмещения топологических рисунков на двух сторонах кремниевой пластины при проведении следующего цикла контактной фотолитографии. При наличии фоторезистивной маски области основного элемента и меток последовательно освобождаются от Si_3N_4 (слой *1*) и SiO_2 (слой *2*) до кремния (рис. 2), для последующего его анизотропного травления в растворе 33 % КОН, до остаточной толщины мембран 30...40 мкм.

Затем с лицевой и обратной стороны кремниевых пластин последовательно удаляют пленки Si_3N_4 и SiO_2, для того чтобы сформировать новую диэлектрическую маску из этих же пленок, защитив при этом обратную сторону пластины с глубоким рельефом и гладкую — лицевую.

При проведении второй операции фотолитографии топологический рисунок лицевой стороны кремниевых пластин совмещается по сформированным меткам на обратной стороне пластин. Последующее формирование микроэлементов кристалла микромеханического реле на лицевой поверхности проводят с помощью контактной фотолитографии при использовании стандартных планарных фигур совмещения. Во втором фотолитографическом цикле формируются ограничительные выступы и область будущего шунтирующего элемента в области мембраны (рис. 3).

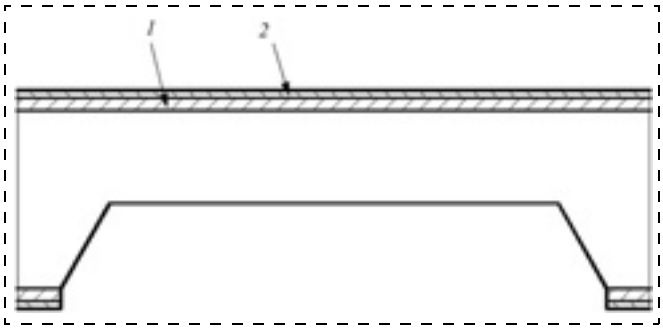

Рис. 2. Формирование мембран толщиной 35 ± 5 мкм:
1 — промежуточный слой SiO_2, 0,5 мкм; *2* — промежуточный слой Si_3N_4, 0,15 мкм

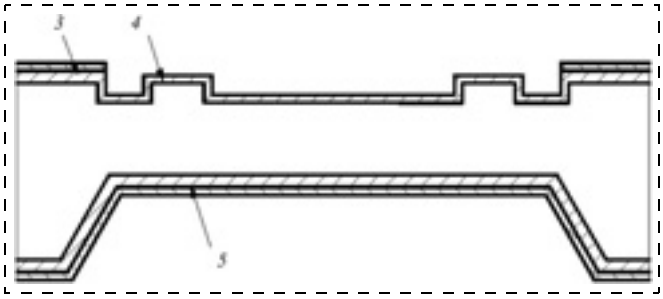

Рис. 3.Формирование выступов и шунтирующего элемента:
3 — промежуточный слой Si_3N_4, 0,15 мкм; *4* — промежуточный слой SiO_2, 0,5 мкм; *5* — комбинация диэлектрических пленок, общей толщиной 0,65 мкм

Следующим этапом является локальное утонение мембраны с лицевой стороны на 3...4 мкм, для обеспечения зазора между токовыми шинами и шунтом. После завершения формирования микрорельефа на лицевой стороне пластины диэлектрическая маска снимается, и вся пластина подвергается процессу диффузии фосфора до концентрации 10^{21} см$^{-1}$ для обеспечения омического контакта к подвижному электроду. Затем лицевую и обратную поверхность вновь покрывают защитным слоем комбинированного диэлектрика, и проводят очередной фотолитографический цикл, в процессе которого вскрывают окна в диэлектрических пленках к легированному слою *n*+. На эти сильнолегированные области кремния напыляется металлическая пленка алюминия и проводится очередная фотолитография по металлу для формирования конфигурации контакта к подвижному электроду и шунту. Затем алюминиевые области, расположенные над мембраной, защищают диэлектрической пленкой, полученной в результате

плазмохимического осаждения при температуре 360 °С (рис. 4).

На заключительном этапе формируется шунт МЭМС-ключа; с помощью процесса обратной фотолитографии наносят слой золота с подслоями NiCr и Ni общей толщиной 1,2 мкм. Завершается процесс формирования кристалла МЭМС-ключа процессом анизотропного травления кремния сквозь фоторезистивную маску в области тонкой мембраны в целях получения пластины подвижного электрода, закрепленного с помощью упругих балок к кремниевой рамке (рис. 5).

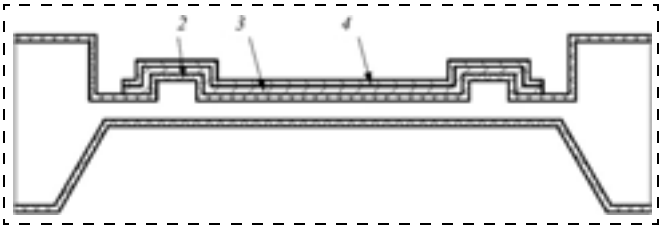

Рис. 4. Формирование металлизации к подвижному электроду:
2 — комбинация диэлектрических пленок, общей толщиной 0,65 мкм; *3* — металлический слой Al, 0,5 мкм; *4* — осажденный слой SiO_2, 1,0 мкм

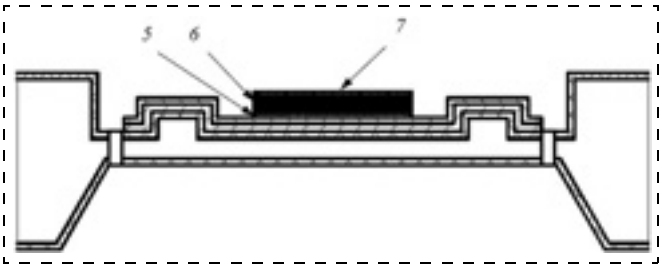

Рис. 5. Формирование металлического шунта и подвижного электрода:
5 — слой NiCr; *6* — слой Ni; *7* — слой Au

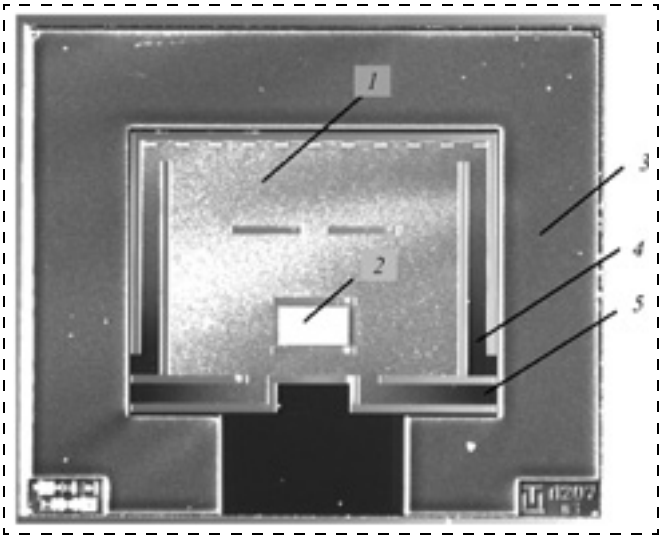

Рис. 6. Фотография кремниевого кристалла силового МЭМС-ключа (вид с лицевой стороны кристалла):
1 — подвижный электрод; *2* — шунт; *3* — кристалл Si; *4* — несущая балка, тип 1; *5* — несущая балка, тип 2

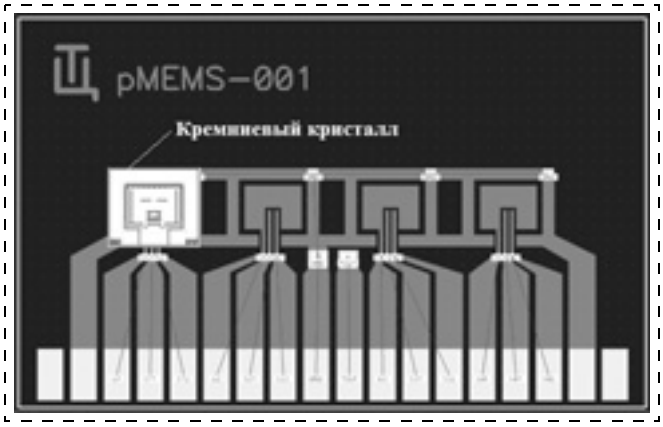

Рис. 7. Эскиз тестовой конструкции матрицы силовых МЭМС-ключей

На рис. 6 приведена фотография кристалла силового МЭМС-ключа, изготовленного по разработанной интегральной технологии. Площадь данного кристалла составляет 10 × 10 мм.

Тестовая конструкция матрицы силовых МЭМС-ключей

На рис. 7 представлен эскиз тестовой конструкции матрицы силовых МЭМС-ключей, на котором показано, как кремниевый кристалл с подвижным электродом располагается на плате с массивом электродов и токовых шин. На рис. 7 изображен только один кремниевый кристалл, но всего их, в данном случае, монтируется четыре штуки. После процесса совмещения границ кристалла с металлизацией на плате выполняется прижим с помощью грузов и разогрев до 160 °С. При этом индий, нанесенный по периферии кристалла, расплавляется, и кремниевый кристалл соединяется с печатной платой.

Данная тестовая конструкция матрицы силовых МЭМС-ключей разработана для специализированного разъема на плате с электронной схемой управления.

Заключение

Разработанная конструкция силового МЭМС-ключа является основной ячейкой линейного или двумерного массива в конструкции микромеханического реле, предназначенного для коммутации постоянного, низкочастотного переменного тока в приборах средней мощности. Применение печатных плат на металлической основе в конструкции микромеханического реле увеличивает теплоотвод силового МЭМС-ключа, что позволяет коммутировать токи до 5 А. Использование матричной схемы включения силовых МЭМС-ключей позволит в перспективе оптимизировать потребляемую мощность микромеханического реле в зависимости от токовой нагрузки.

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. **Варадан В., Виной К., Джозе К.** ВЧ МЭМС и их применение. М.: Техносфера, 2004. 188 с.
2. **Амеличев В. В., Генералов С. С., Платонов В. В., Поломошнов С. А., Смехова М. И.** Электростатический МЭМС-ключ на структуре кремний—стекло // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 7. С. 43—47.
3. **Hyman D., Mehregany M.** Contact physics of gold microcontacts for MEMS switches // IEEE Trans. on Components and Packaging Technology. Sep. 1999. Vol. 22, N 3. P. 357—364.
4. **DeNatale J., Mihailovich R., Waldrop J.** Techniques for reliability analysis of MEMS RF switches // Proc. IEEE Int. Reliability Physics Symposium, Dallas, TX, USA, Apr. 7—11, 2002. P. 116—117.
5. **Нано- и микросистемная** техника. От исследований к разработкам: сб. статей / под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005.
6. **Мухуров И. И., Ефремов Г. И., Мусский А. С.** Электростатические коммутационные микроустройства на анодном оксиде алюминия // Доклады БГУИР. 2007. № 1(17). С. 79—87.
7. **Справочник** Шпрингера по нанотехнологиям (в 3-х томах) / под ред. Б. Бхушана. Т. I. М.: Техносфера, 2010. 640 с.
8. **Муравьев Ю.** Особенности проектирования и производства печатных плат на металлическом основании // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. 2010. № 2. С. 35—38.

УДК 621.315.592

А. П. Сеничкин, канд. техн. наук, зам. директора, **А. С. Бугаев**, зам. зав. лаб., **А. Э. Ячменев**, науч. сотр.
e-mail: alex.uhf@yandex.ru
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники Российской академии наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОВОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ В ОБРАЗЦАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОНИТИ ИЗ АТОМОВ ОЛОВА, ВСТРОЕННЫЕ В КРИСТАЛЛ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Поступила в редакцию 26.09.2013

Представлены результаты исследования колебаний, возникающих при протекании тока перпендикулярно нанонитям, встроенным в кристалл арсенида галлия. Обнаружено влияние тянущего напряжения, а также светового воздействия на колебания тока, что говорит о наличии глубокого потенциального рельефа при протекании тока перпендикулярно нанонитям.

Ключевые слова: *нанонити, квазиодномерные структуры, дельта-легирование, анизотропия, нестабильность*

A. P. Senichkin, A. S. Bugaev, A. E. Yachmenev

INVESTIGATION OF THE CURRENT INSTABILITY APPEARING WHILE APPLY DIRECT CURRENT PERPENDICULARLY TO THE NANOWIRES INSERTED IN THE GaAs CRYSTAL

Below are the results of the research of the oscillations appearing when a current goes perpendicularly to the nanowires inserted in a GaAs crystal. Influence of the pulling voltage and light affect on the current oscillations was discovered, which means that a deep potential relief is present, when a current goes perpendicularly to the nanowires.

Keywords: *nanowires, quasionedimensional structures, delta-doping, anisotropy, instability*

Введение

Системы с пониженной размерностью электронного газа вызывают повышенный интерес благодаря своим физическим свойствам, обусловленным квантово-размерными эффектами. Разработанные полупроводниковые гомоструктуры с нанонитями из атомов олова представляют собой совершенно новый тип квантовых систем, в которых квантовые элементы составляют единое целое с матрицей из арсенида галлия и выполнены в течение одного технологического процесса, позволяя получить недостижимую для других методов изготовления (например, таких как литографические или изготовление мультиатомных ступеней методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ)) плотность носителей [1, 2]. Нанонити из атомов олова представляют собой квазиодномерные каналы проводимости, ориентированные вдоль краев

террас вицинальной грани арсенида галлия, встроенные в кристалл последующим гомоэпитаксиальным заращиванием. При изучении протекания тока в таких системах были обнаружены особенности вольт-амперных характеристик образцов для направлений тока вдоль и поперек нанонитей [3]. При протекании тока вдоль нанонитей наблюдался эффект перегиба ВАХ в области непосредственно перед насыщением тока, при протекании тока поперек нанонитей была обнаружена повторяющаяся неустойчивость ВАХ после достижения определенного порога значения напряженности электрического поля. Более подробному изучению свойств, присущих квантовой гомоэпитаксиальной системе с нанонитями из атомов олова при протекании тока перпендикулярно нанонитям, и посвящена настоящая работа.

Изготовление экспериментальных образцов

Эпитаксиальные структуры получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке MBE-32P. Использовали подложки полуизолирующего арсенида галлия, разориентированные на 0,3° относительно плоскости (100) в направлении [011]. Такие угол и направление разориентации обеспечивали формирование на вицинальной грани "лестницы", состоящей из атомных террас со средним расстоянием между ее "ступеньками" в указанном направлении ~50 нм. На подложках выращивали буферный слой нелегированного арсенида галлия толщиной 0,5...1 мкм при температуре 580 °С. По завершении выращивания буферного слоя формировали исходную для последующего дельта-легирования поверхность, минимизируя путем нанесения субмонослойных количеств арсенида галлия число островков на плоскостях атомных террас и уступов на краях террас, образовавшихся в процессе роста, т. е. добивались создания системы максимально возможных "гладких" атомных террас на вицинальной грани. Процесс "совершенствования" террас контролировали по изменению интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение, регистрируемой *in situ*. "Совершенствование" заканчивали по достижении максимальных значений интенсивности зеркального рефлекса. Затем препарированную таким образом поверхность, имеющую "совершенную" систему атомных террас типа "лестница", дельта-легировали оловом, концентрация изменялась в диапазоне $(4...8) \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$. Атомы олова в дельта-легированном слое располагались не однородно, а преимущественно на краях атомных террас. Факт декорирования краев атомных террас вицинальной грани арсенида галлия атомами олова был экспериментально обнаружен в работе [4], он явился основанием для предложенного способа формирования системы проводящих нанонитей, встроенных в кристалл арсенида галлия гомоэпитаксиальным заращиванием цепочек атомов олова, декорирующих края террас, образовавшихся при дельта-легировании. Были экспериментально подобраны режимы эпитаксиального заращивания, обеспечивающие неоднородное распределение атомов олова в плоскости дельта-слоя (образование нанонитей). Об их существовании в выращенных образцах судили по наличию анизотропии вольт-амперных характеристик, измеряемых в кристаллографически эквивалентных направлениях [011] и [0-11].

Для измерений вольт-амперных характеристик в сильных электрических полях была разработана специальная топология образцов. Подробное описание топологии образцов и условий формирования омических контактов описано в работах [3] и [5].

Для исследования колебаний тока использовали плату расширения персонального компьютера с АЦП с минимальным временем дискретизации 2 нс. Направление тока в образце было перпендикулярно направлению краев атомных террас вицинальной поверхности, т. е. перпендикулярно нанонитям. Электрический контакт к образцам осуществлялся с помощью игольчатых зондов зондовой станции.

Результаты измерений

На рис. 1 приведены колебания тока исследуемого образца со временем выборки 1 мкс при различных напряжениях на образце, соответствующих различным значениям напряженности электрического поля (от 10 до 15,5 кВ/см). Во время измерений образец находился в темноте при комнатной температуре. Масштаб амплитуды сигнала для всех измерений одинаков.

При напряженности электрического поля 10 кВ/см (образец *A* на рис. 1) колебания тока отсутствуют. По мере увеличения напряжения на образце появляются характерные быстрые и короткие всплески тока с последующей релаксацией до исходного уровня постоянного тока. При этом частота всплесков растет с увеличением напряжения, а амплитуда всплесков уменьшается, колебания квазипериодические. Как видно из рис. 1, средний период колебаний составляет для кривых от *B* до *F*, соответственно ~170, 57, 57, 50, 25 мкс. Длительность фронта всплеска не больше 1 мкс, что соответствует временному интервалу выборки сигнала.

Похожее поведение наблюдали в легированных сверхрешетках GaAs/AlAs, в которых получили осцилляции тока, связанные с пространственным движением границы домена через несколько периодов сверхрешетки [6].

Дополнительное воздействие на исследуемые образцы в виде света от лампы накаливания существенно меняет картину колебаний. На рис. 2 приведены две кривые колебаний тока: *A* — с освещением образца; *B* — без освещения образца при напряжении на нем 5,8 В (соответствует кривой *B* на рис. 1).

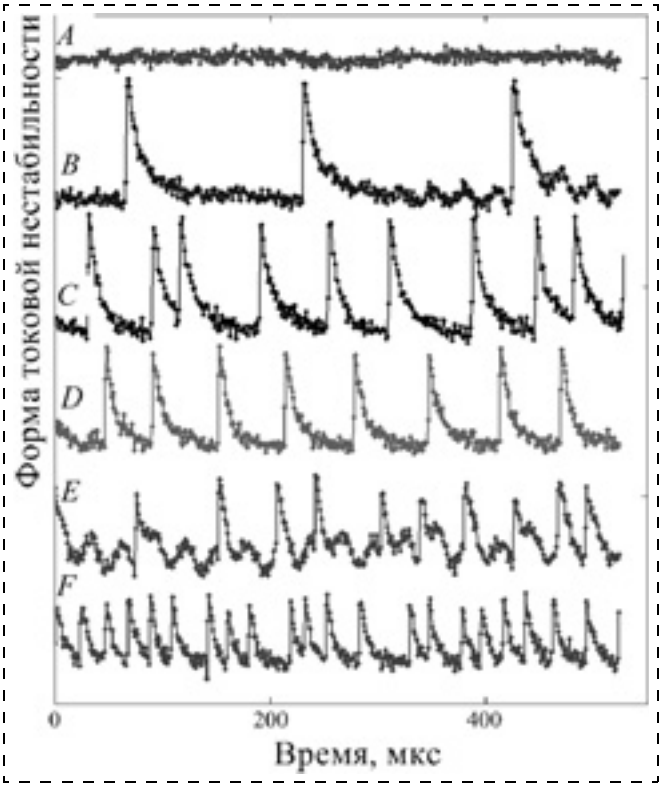

Рис. 1. Колебания тока, проходящего через экспериментальный образец при различном постоянном напряжении:
A — 4 В; *B* — 5,8 В; *C* — 5,9 В; *D* — 6 В; *E* — 6,1 В;*F* — 6,2 В

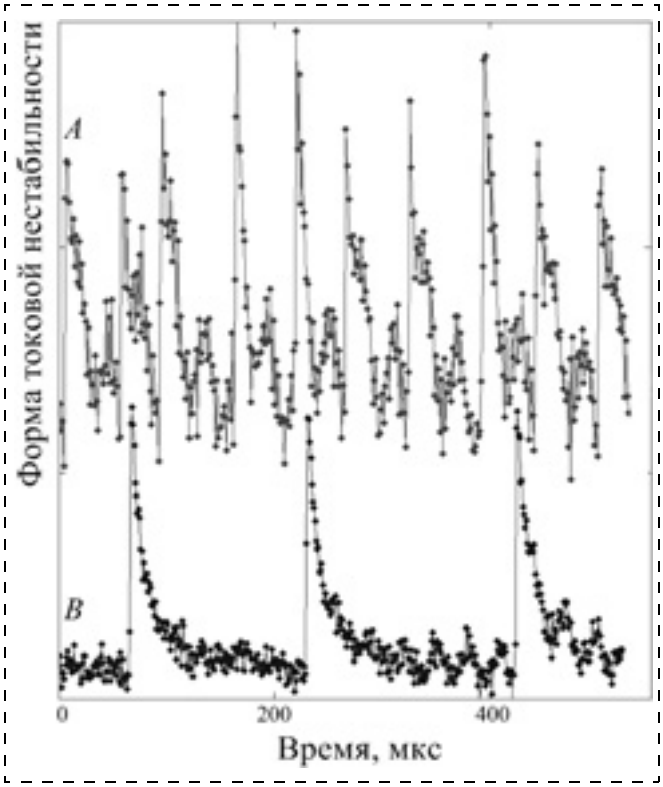

Рис. 2. Колебания тока, проходящего через экспериментальный образец при напряжении 5,8 В:
A — с освещением; *B* — без освещения

При освещении образца появляются следующие особенности:

- средний период колебаний уменьшается с 170 до ~20 мкс;
- амплитуда колебаний скорее увеличивается, в то время как при увеличении напряжения уменьшается и период, и амплитуда колебаний;
- существенно уменьшается время спада импульса. Заметна принципиальная разница в форме колебаний при сравнении кривой *A* (рис. 2) с кривой *F* (рис. 1), имеющей такой же период колебаний: для освещенного образца форма колебаний близка к синусоидальной, т. е. импульсный характер меняется на колебательный;
- характер колебаний становится более сложным, на спаде импульса появляется характерная ступень, но уже при 6 В такая особенность практически пропадает.

Влияние освещения может быть следствием возбуждения носителей, локализованных в глубоком потенциальном рельефе, образованном атомами олова в направлении перпендикулярно нанонитям, и вовлечения их в механизм протекания тока.

Заключение

Проведенные исследования колебаний тока в реальном масштабе времени для образцов с нанонитями олова показывают сложный и неоднозначный характер этих колебаний, чувствительных как к тянущему напряжению, так и к световому воздействию, что подтверждает предположение о наличии более глубокого потенциального рельефа при протекании тока перпендикулярно нанонитям. Необходимо еще раз подчеркнуть, что при протекании тока вдоль нанонитей такие колебания полностью отсутствуют во всем допустимом диапазоне тянущих напряжений (вплоть до электрического пробоя).

Список литературы

1. **Шик А. Я., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Ф., Рыков С. А.** Физика низкоразмерных систем / Под ред. А. Я. Шика. СПб.: Наука. 2001. 160 с.
2. **Friedland K.-J., Schonherr H.-P., Notzel R., Ploog K. H.** Selective control of electrons in quantum wires formed by highly uniform multiatomic step arrays on GaAs (311) substrates // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83, N 1. P. 156—159.
3. **Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э.** Особенности вольт-амперных характеристик системы нанонитей из атомов олова, встроенных в кристалл арсенида галлия // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 11. С. 52—54.
4. **Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э.** Изучение декорирования оловом краев террас вицинальной поверхности арсенида галлия методом дифракции быстрых электронов "на отражение" // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 6—10 декабря 2010 г. Тезисы докладов. Т. 2. С. 110.
5. **Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э.** Вольт-амперные характеристики системы нанонитей из атомов олова, встроенных в кристалл арсенида галлия // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12. С. 11—12.
6. **Kastrup J., Klann R., Grahn H. T., Ploog K.** Self-oscillations of domains in doped GaAs—AlAs superlattices // Phys. Rev. B 52. 1995. P. 13761—13764.

УДК 629.7.054

В. Э. Джашитов, д-р техн. наук, проф., зав. лаб., **В. М. Панкратов**, д-р техн. наук, проф., зам. директора по науке,
Институт проблем точной механики и управления РАН, г. Саратов
e-mail: iptmuran@san.ru

БЛОК МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С РЕВЕРСИВНОЙ СИСТЕМОЙ ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ НА МОДУЛЕ ПЕЛЬТЬЕ

Поступила в редакцию 25.10.2013

Рассматриваются теоретические и прикладные аспекты анализа и синтеза активной реверсивной системы терморегулирования (СТР) инерциального блока микромеханических чувствительных элементов (БММЧЭ), предназначенной для повышения точности блока. Предложено и обосновано применение термоэлектрических модулей Пельтье. Построена математическая модель тепловых процессов динамической системы "БММЧЭ—СТР", разработано программное обеспечение, проведено исследование математической модели, выбраны параметры СТР, получены качественные и количественные оценки функционирования динамической системы при сложных температурных воздействиях.

Кочевые слова: *микромеханический гироскоп и акселерометр, инерциальный блок микромеханических чувствительных элементов, система терморегулирования, модуль Пельтье, температурные воздействия, математические модели, точность*

V. E. Dzhashitov, V. M. Pankratov

THE UNIT MICROMECHANICAL SENSORS WITH THE REVERSIBLE THERMAL CONTROL SYSTEM ON PELTIER'S MODULE

Theoretical and applied aspects of the analysis and synthesis of the active reversible thermal control system (TCS) of the inertial unit of micromechanical sensors (UMMS), intended to increase its accuracy, with application of thermoelectric Peltier's module Review are reviewed here. A mathematical model of the thermal processes of UMMS-TCS dynamic system was constructed, software was developed, research of the mathematical model was carried out, TCS parameters were selected, qualitative and quantitative estimations of the dynamic system's functioning under thermal effects were obtained.

Keywords: *micromechanical gyroscope and accelerometer, inertial unit of micromechanical sensors, thermal control system, Peltier's Module, thermal effects, mathematical models, accuracy*

Введение и постановка задачи

Зачем нужна активная система терморегулирования (СТР) инерциального измерительного блока микромеханических чувствительных элементов (БММЧЭ)?

Инерциальные блоки с микромеханическими гироскопами (ММГ) и акселерометрами (ММА) в настоящее время — это класс широко применяемых и перспективных приборов.

Теория и практика ММГ, ММА и измерительных блоков, включающих эти датчики, хорошо разработаны [1—8]. Основные усилия разработчиков и исследователей современных БММЧЭ направлены на повышение их точности, при этом существенным резервом является уменьшение их температурных погрешностей.

Здесь возможны два подхода и их сочетание. Первый заключается в применении пассивных методов [3—5] (алгоритмическая компенсация, калибровка и "аттестация" температурных погрешностей, совершенствование конструкции, выбор ти-

пов микромеханических датчиков с улучшенными характеристиками и др.). При втором подходе применяют активный метод, когда решается задача управления температурным полем прибора, т. е. созданная СТР воздействует заданным образом на коренную причину температурных погрешностей прибора — его температурное поле.

Например, ММГ ADXRS150 фирмы Analog Devices имеет [5] дрейф нулевого сигнала в запуске, составляющий *сотни* °/ч, и нестабильность масштабного коэффициента 4 % при изменении температуры в диапазоне (−65...+85) °С. Эксперименты и моделирование [5] показали, что при калибровке микромеханических датчиков стабильность нулевых сигналов и масштабных коэффициентов повышается *на порядок*. Однако для еще большего повышения точности БММЧЭ недостаточно применения пассивных способов [2, 4, 5]. Существенными [2, 6—9] оказываются термоупругие деформации упругого подвеса ММГ и ММА, изменения резонансных частотных свойств и другие "тонкие" температурные факторы, которые заранее невозможно предусмотреть и промоделировать.

Вместе с тем, современные точные и надежные БММЧЭ должны функционировать в условиях достаточно жестких внешних и внутренних температурных воздействий [1—11]. Температуры наружной среды могут изменяться в диапазоне (−65...+85 °С) и более, эти изменения могут быть ступенчатыми, гармоническими и случайными. Мощности тепловыделения внутренних электроэлементов могут достигать единиц ватт. Прибор может работать как в земных условиях, так и в экстремальных условиях космоса (невесомость и низкое давление среды). Эти воздействия приводят к изменениям (часто непрогнозируемым) характеристик, к погрешностям прибора и в критических случаях к его отказам.

Для существенного повышения точности кардинальным решением является *применение активного метода*, заключающегося в разработке и создании реверсивной СТР прибора.

Опыт разработки и создания многоконтурных систем терморегулирования (СТР) имеется в применении к прецизионным (< 0,01 °/ч) поплавковым гироблокам [4, 10]. По данным [2] лаборатории им. Ч. Дрейпера Массачусетского технологического института, стабильность систематического дрейфа микромеханического гироблока может быть повышена за счет применения активной термостабилизации на *два и более порядка*.

Важно и то, что активный метод регулирования температуры позволит существенно (на порядки) *уменьшить в принципе любые температурные погрешности* прибора.

Данная работа продолжает и развивает исследования [4, 5, 11, 16], направленные на существенное повышение точности и эффективности работы бесплатформенных измерителей параметров движения, в которых используются гироскопы различного принципа действия.

Объекты исследования: трехосный БММЧЭ для измерения параметров движения, разрабатываемый в ОАО "Московский институт электромеханики и автоматики", г. Москва [5], с реверсивной СТР и тепловые процессы в этой динамической системе.

Цель работы: исследование теоретических и прикладных аспектов анализа и синтеза СТР с модулем Пельтье, предназначенной для повышения точности измерений БММЧЭ.

Ключевые задачи: построение математической модели тепловых процессов в системе "БММЧЭ — СТР"; аналитическое и численное исследования построенной модели, выбор параметров СТР, получение качественных и количественных оценок работы системы "БММЧЭ — СТР" при сложных температурных воздействиях.

В процессе исследований разработано поддерживающее алгоритмическое и программное обеспечение, позволившее решить поставленные задачи.

Математическая модель тепловых процессов в системе "БММЧЭ — СТР"

В основе математической модели тепловых процессов, предназначенной для расчета нестационарных температурных полей БММЧЭ с учетом применения реверсивной СТР на модулях Пельтье, заложен модифицированный метод элементарных балансов [4, 12].

Общий вид БММЧЭ с реверсивной СТР на модуле Пельтье представлен на рис. 1 (см. третью сторону обложки).

Важная особенность конструкции БММЧЭ — это *наличие* в нем внутренних источников теплоты. Нижней частью блок закреплен на основании. В частном случае БММЧЭ теплоизолирован от основания. Температура среды и основания с течением времени может изменяться по заданному *ступенчатому*, *гармоническому* или другому закону в диапазоне (−65...+85 °С).

БММЧЭ с СТР содержит [5]:

- три ММГ, три акселерометра ММА, три платы электронных субблоков чувствительных элементов (СЧЭ) по осям x, y, z;
- платы электронных субблоков внешних связей (СВС);
- платы обработки информации (СОИ);
- платы вычислителя (СВ);
- теплошунтирующие элементы;
- модуль Пельтье с радиатором и вентилятором, другие элементы.

Тепловая модель системы "БММЧЭ — СТР" с основными элементами, их нумерацией и основ-

ными тепловыми связями показана на рис. 2 (см. третью сторону обложки).

На верхней грани корпуса и крышки (рис. 1, 2) расположен модуль Пельтье, рабочая поверхность (спай) которого находится в тепловом контакте через теплопроводящую пасту с корпусом и крышкой и через них с другими элементами прибора. На наружной поверхности модуля Пельтье через теплопроводящую пасту установлен радиатор с вытяжным вентилятором для обеспечения эффективного теплообмена между наружной поверхностью модуля Пельтье и средой. Теплошунтирующие элементы (пластинки) вводятся для обеспечения равномерного распределения температур по внутренним элементам, в том числе по ММГ и ММА.

Основная формула алгоритма расчета температурных полей блока, состоящего из элементов, полученная на основе метода тепловых балансов, имеет следующий вид [4]:

$$T_i(t+\Delta t) = \left[1 - \frac{\Delta t}{c_i}\left(\sum_{j=1}^{M} q_{ij} + q_{ic}\right)\right] T_i + \\ + \frac{\Delta t}{c_i}\left(\sum_{j=1}^{M} q_{ij} T_j + q_{ic} T_{\text{с}} + Q_i\right), \qquad (1)$$

где $T_i(t)$, $T_i(t + \Delta t)$ — температуры i-го элемента в настоящий и последующий моменты времени; $T_{\text{с}}$ — температура окружающей среды; c_i — теплоемкость i-го элемента; q_{ij} — термопроводимости между элементами i, j; q_{ic} — термопроводимость между i-м объемом и окружающей средой; Q_i — мощность источников теплоты или хладопроизводства; Δt — шаг расчета; M — число элементов, имеющих тепловой контакт с i-м элементом; N — число элементов; $i = 1, ..., N$.

В коэффициентах q_{ij}, q_{ic} учитывается теплообмен теплопроводностью, конвекцией и излучением.

Возможен и иной подход [4] к составлению уравнений тепловых балансов в виде системы дифференциальных уравнений для объемов, на которые декомпозируется прибор:

$$c_i \dot{T}_i + \sum_{j=1}^{N} q_{ij}(T_i - T_j) + q_{ic}(T_i - T_{\text{с}}) = Q_i, \\ i = 1, ..., N. \qquad (2)$$

Систему уравнений (2) удобно использовать для численных расчетов при малом числе элементов (единицы и десятки), а также для проведения аналитических оценок теплового состояния устройств и функционирования в них систем терморегулирования. Реализация двух подходов (1) и (2) позволяет в определенной мере проверить и адекватность построенных моделей путем сравнения полученных с их помощью результатов.

Для управления температурными полями БММЧЭ предлагается использовать термоэлектрические модули Пельтье, принцип действия которых основан на эффекте Пельтье [4, 13]. Если включить модуль Пельтье в схему с обратной связью по току, который будет менять свое направление в соответствии с разностью показаний термодатчика и заданной температурой, то с помощью автоматически изменяемой мощности тепловыделения (хладопроизводства) можно управлять температурой в реверсивном (нагрев—охлаждение) режиме.

Особенность применения алгоритма (1) или системы уравнений (2) в том, что в рассматриваемой динамической системе "БММЧЭ — СТР" имеются источники теплоты (холода) с мощностями Q_{31}, Q_{32} на рабочем и наружном спаях модуля Пельтье.

Согласно [4, 13], математическая модель, описывающая функционирование модуля Пельтье, и принятые нелинейные пропорционально-релейные или астатические, изодромные, пропорционально-интегрально-дифференцирующие (ПИД) регуляторы имеет вид:

$$Q_{31} = \left[-\varepsilon_T J(T_{31} + 273) + \frac{J^2 R}{2}\right] nm, \\ Q_{32} = \left[\varepsilon_T J(T_{32} + 273) + \frac{J^2 R}{2}\right] nm; \qquad (3)$$

$$J = \\ = \begin{cases} J_{\max}, \text{ если } T_{\text{д}} - T_{\text{з}} \ge T_{\text{л}}; \\ p_1(T_{\text{д}} - T_{\text{з}} - T_{\text{н}}) + p_2 \dot{T}_{\text{д}} + p_3 \int (T_{\text{д}} - T_{\text{з}} - T_{\text{н}}) dt, \\ \text{если } T_{\text{н}} \le T_{\text{д}} - T_{\text{з}} \le T_{\text{л}}; \\ 0, \text{ если } -T_{\text{н}} \le T_{\text{д}} - T_{\text{з}} \le T_{\text{н}}; \\ p_1(T_{\text{д}} - \dot{T}_{\text{з}} + T_{\text{н}}) + p_2 \dot{T}_{\text{д}} + p_3 \int (T_{\text{д}} - T_{\text{з}} + T_{\text{н}}) dt, \\ \text{если } -T_{\text{л}} \le T_{\text{д}} - T_{\text{з}} \le -T_{\text{н}}; \\ -J_{\max}, \text{ если } T_{\text{д}} - T_{\text{з}} \le -T_{\text{л}}, \end{cases} \qquad (4)$$

где ε_T — коэффициент термоэлектродвижущей силы в термоэлементе; J — ток, протекающий через термоэлемент; R — электрическое сопротивление; n, m — число термоэлементов в одном модуле Пельтье и число модулей Пельтье; $J_{\max}$ — максимальное значение тока; $T_{\text{л}}$, $T_{\text{н}}$ — зоны линейности и нечувствительности в законе регулирования температуры; T_{31}, T_{32} — температуры рабочего и наружного спаев модуля Пельтье; $p_1 = J_{\max}/(T_{\text{л}} - T_{\text{н}})$ — крутизна характеристики закона регулирования температуры; p_2, p_3 — коэффициенты, определяющие дифференцирующий и интегрирующий регулятор в законе регулирования температуры; $T_{\text{з}}$ — заданная температура термостабилизации; $T_{\text{д}}$ — температура термодатчика, устанавливаемого в необходимом месте.

Законы изменения температуры среды снаружи блока и основания следующие:

$$T_{\text{с}} = T_{\text{с.н}} = T_{\text{осн}} = T_{\text{дет}}\sin\omega t + T_{00} + T_{\text{сл}}, \qquad (5)$$

где $T_{\text{дет}}$, ω, T_{00}, $T_{\text{сл}}$ — параметры детерминированных (ступенчато или гармонически изменяющихся) и случайных характеристик.

Алгоритмы, уравнения и соотношения (1)—(5), составляют основу нелинейной математической модели динамической системы "БММЧЭ — СТР" и, реализованные в программном комплексе, позволяют рассчитывать, визуализировать и анализировать температурные поля БММЧЭ с СТР при варьировании параметров.

Рассмотрим основные свойства и особенности предложенной системы "БММЧЭ — СТР".

Основной принцип успешного функционирования активной СТР. С помощью автоматической системы регулирования поддерживается заданная температура на поверхностных элементах прибора (корпусе и крышках). Эта заданная температура представляет собой стабилизированные окружающие условия для внутренних элементов и внутренней среды прибора. Вследствие тепловых связей между поверхностными и внутренними элементами температура внутренних элементов и внутренней среды также будет стабилизирована. Для эффективной стабилизации и однородности температурного поля внутри прибора необходимы его теплоизоляция от наружной среды и основания и интенсивный кондуктивный теплообмен с помощью теплового шунтирования между поверхностными и внутренними элементами.

Сформулированный *основной принцип* позволяет провести качественный анализ построенной модели и на его основе получить количественные оценки.

1. Как определить температуру внутренней среды $T_{\text{с.в}}$ при работе СТР?

Пусть осуществляется теплообмен между воздушной массой внутренней среды с изменяющейся температурой $T_{\text{с.в}} = T_1(t)$, внутренними элементами блока с температурой $T_2(t)$ и поверхностными элементами, в которых поддерживается, с помощью СТР, заданная температура $T_{\text{з}} = \text{const}$. Эта модель для тепловой системы из двух элементов с возможным во втором объеме источником теплоты мощности $Q = \text{const}$ показана на рис. 3.

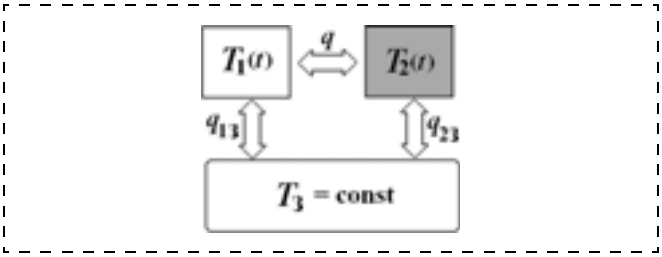

Рис. 3. Упрощенная тепловая модель

Система обыкновенных дифференциальных уравнений для этой модели, полученная методом тепловых балансов [7, 12, 14], имеет вид:

$$c_1\dot{T}_1 + q(T_1 - T_2) + q_{13}(T_1 - T_{\text{з}}) = 0; \qquad (6)$$

$$c_2\dot{T}_2 + q(T_2 - T_1) + q_{23}(T_2 - T_{\text{з}}) = Q, \qquad (7)$$

где c_1 — теплоемкость воздушной массы внутренней среды; c_2 — теплоемкость внутренних элементов; q, q_{13}, q_{23} — термопроводимости.

Примем, что $c_1 \ll c_2$; $q \approx q_{13} \ll q_{23}$, что отражает реальную ситуацию.

Общее решение системы уравнений (6), (7):

$$T_1 = D_1\exp(\lambda_1 t) + D_2\exp(\lambda_2 t) + T_{\text{з}} + Q\frac{q}{qq_{13} + qq_{23} + q_{13}q_{23}}, \qquad (8)$$

$$T_2 = \frac{c_1}{q}(D_1\lambda_1\exp(\lambda_1 t) + D_2\lambda_2\exp(\lambda_2 t)) + \frac{q + q_{13}}{q}(D_1\exp(\lambda_1 t) + D_2\exp(\lambda_2 t)) + T_{\text{з}} + Q\frac{q}{qq_{13} + qq_{23} + q_{13}q_{23}}\left(1 + \frac{q_{13}}{q}\right), \qquad (9)$$

где D_1, D_2 — постоянные, определяемые из начальных условий.

Корни квадратного характеристического уравнения для системы (6), (7):

$$\lambda_{1,2} = -\left(\frac{q + q_{13}}{c_1} + \frac{q + q_{23}}{c_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{q + q_{13}}{c_1} - \frac{q + q_{23}}{c_2}\right)^2 + \frac{4q^2}{c_1c_2}}. \qquad (10)$$

Эти корни — действительные, отрицательные и различные. Следовательно, система устойчива и, в установившемся режиме, при $t \to \infty$, получим из (8), (9):

$$T_{\text{с.в}} = T_1(\infty) = T_{\text{з}} + Q\frac{q}{qq_{13} + qq_{23} + q_{13}q_{23}}, \qquad (11)$$

$$T_2(\infty) = T_{\text{з}} + Q\frac{q}{qq_{13} + qq_{23} + q_{13}q_{23}}\left(1 + \frac{q_{13}}{q}\right). \qquad (12)$$

При $t \to \infty$ температура внутренней среды $T_{\text{с.в}}$ принимает значение заданной температуры $T_{\text{з}}$, если нет внутренних источников теплоты. Если источники теплоты есть, то $T_{\text{с.в}}$ превышает $T_{\text{з}}$ на величину, определяемую мощностью этих источников и тепловыми связями (11).

Оценим время переходных процессов во внутренней среде с учетом предположений $c_1 \ll c_2$ и $q \approx q_{1з} \ll q_{2з}$. Пусть $c_1 = 0{,}001$ Дж/°С; $c_2 = 1$ Дж/°С. Тепловые связи q, $q_{1з}$ примем малыми, так что $q = q_{1з} = 0{,}001$ Вт/°С. Выберем в (10) $(q + q_{1з})/c_1 - (q + q_{2з})/c_2 = 0$.

Отсюда найдем $q_{2з} \approx 2$ Вт/°С, т. е. выполняется принятое соотношение $q \approx q_{1з} \ll q_{2з}$.

Корни уравнения (10): $\lambda_{1,2} = -((q + q_{1з})/c_1 + (q + q_{2з})/c_2) \pm 2q/\sqrt{c_1 c_2} = -2 \pm 0{,}03$ с$^{-1}$.

Температура воздушной массы внутренней среды (8) при $Q = 0$:

$$T_{с.в}(t) = T_1(t) = D_1\exp(-1{,}97t) + D_2\exp(-2{,}03t) + T_з.$$

Переходные процессы достаточно быстрые (единицы секунд) и за малое время температура $T_{с.в}$ внутренней среды принимает значение $T_з$. Отсюда вытекает *практическая рекомендация* по определению и последующему заданию $T_{с.в}$ на построенной более полной тепловой модели БММЧЭ, содержащей не два объема, а десятки, и имеющая сложную структуру тепловых связей и источники теплоты (см. рис. 2 на третьей стороне обложки).

Надо выбрать начальную температуру внутренней среды $T_{с.в}$, например $T_{с.в} = T_з$, при заданной внешней температуре. Затем путем нескольких последовательных расчетов (итераций) температурного поля прибора с работающей СТР добиться выполнения в установившемся режиме $T_{с.в} \approx T^*$, где T^* — средняя температура элементов блока.

2. Как выбрать заданную температуру $T_з$ при $T_{с.н} = (-65...+85)$ °С?

С учетом особенностей [13, 16] реверсивной СТР на модулях Пельтье, температура $T_з$ выбирается внутри диапазона $T_{с.н}$ (по возможности ближе к верхнему пределу) путем моделирования на построенной модели тепловых процессов или экспериментально. Критерий выбора, например, — минимизация потребляемой мощности.

3. Выбор местоположения термодатчика, измеряющего температуру $T_д$ в (4), осуществляется путем моделирования на математической модели тепловых процессов или экспериментально. Модель позволяет имитировать положение термодатчика в любом элементе.

Возможна рекомендация из общих положений теории автоматического управления [13, 16]: термодатчик желательно располагать в местах, близких к рабочему спаю модуля Пельтье и к объектам, температура которых стабилизируется (элементы 2, 5, 11, 20, 31).

4. Также путем моделирования на математической модели тепловых процессов могут быть выбраны такие характеристики и параметры закона управления (3), как J_{max}, $T_д$, p_1, p_2, p_3 и др. В приборостроении [4, 13] наибольшее распространение получили системы пропорционального регулирования ($p_1 \neq 0$, $p_2 = 0$, $p_3 = 0$), обеспечивающие точность регулирования температуры, достаточную для практических целей. Такие регуляторы сравнительно просты, дешевы и надежны. И только в высокоточных СТР применяются астатические ($p_1 = 0$, $p_2 = 0$, $p_3 \neq 0$), изодромные ($p_1 \neq 0$, $p_2 = 0$, $p_3 \neq 0$) и ПИД ($p_1 \neq 0$, $p_2 \neq 0$, $p_3 \neq 0$) регуляторы.

5. Важная особенность СТР — это применение радиатора и вытяжного вентилятора. Термопроводимости от СТР в наружную среду, в том числе за счет вынужденной конвекции от вентилятора, определяются по формулам [4, 12, 16]. Часть параметров и характеристик, входящих в эти формулы, задаются как исходные данные (например, теплопроводность и кинематическая вязкость воздуха), другая часть (например, скорость воздушного потока и площадь радиатора СТР) определяются в процессе компьютерных экспериментов на модели.

6. Важный фактор — теплоизоляция поверхностных элементов. Термопроводимости от этих элементов к наружной среде вычисляются в построенной модели по формулам [4, 12, 16]. В этих формулах учитывается теплоотдача кондукцией, свободной конвекцией и излучением. Практически теплоизоляция может быть обеспечена, например, созданием дополнительного внешнего корпуса с вакуумированным зазором (как в термосе).

7. В целях минимизации времени готовности и уменьшения экстремальных температур на наружном спае и радиаторе модуля Пельтье в переходных режимах следует выбирать начальную температуру T_0 по возможности как можно ближе к заданной температуре термостабилизации $T_з$ "снизу", т. е. $T_0 \leqslant T_з$.

8. Известно [14], что в нелинейных возмущаемых динамических системах при некоторых сочетаниях их параметров возможно возникновение феномена детерминированного хаоса.

Возможен ли детерминированный хаос в рассматриваемой нелинейной динамической системе "БММЧЭ — СТР"? В работах [11, 15] показано, что возникновение детерминированного хаоса в реверсивных СТР на модулях Пельтье можно ожидать при законах регулирования, близких к релейным, когда $p_1 > 100$ А/°С, и при определенной степени теплоизоляции прибора.

Поэтому необходимо линейную зону в законе регулирования (4) делать достаточно большой, так чтобы выполнялось условие $p_1 = J_{max}/(T_л - T_н) \ll 100$ А/°С.

9. Какие требования должны предъявляться к точности термостабилизации для обеспечения

необходимого минимального теплового дрейфа БММЧЭ?

Как показывает проведенный анализ [1—7], для точности <1 °/ч необходима стабилизация температур ММГ и ММА около заданного значения $T_з$ не хуже ≈1 °С.

Качественный анализ тепловой модели динамической системы "БММЧЭ—СТР" позволяет перейти к количественным оценкам. Компьютерные эксперименты проводятся с помощью разработанного программного комплекса.

Компьютерные эксперименты с системой "БММЧЭ — СТР", анализ результатов

Для проверки работоспособности построенной модели и получения количественных оценок работы системы "БММЧЭ — СТР" выполнены серии компьютерных экспериментов.

Основные исходные данные

Температуры окружающей среды снаружи блока и основания, к которому прикреплен блок (внешние температуры), изменяются в диапазоне (−65...+85) °С как детерминированно (ступенчато или по гармоническому закону с течением времени), так и случайно.

Суммарная мощность внутренних источников теплоты в ММГ, ММА и платах блока ⩽2,5 Вт.

Геометрические, массогабаритные и другие характеристики блока используются такие же, как в работе [5]. Например, габаритные размеры блока без СТР 4 × 4 × 4 см. По результатам компьютерных экспериментов выбраны основные параметры реверсивной СТР, близкие к оптимальным с точки зрения максимальной точности поддержания заданной температуры и минимальной потребляемой мощности $P = (\varepsilon_T J|T_{31} - T_{32}| + J^2R)nm$: $J_{max} = 0{,}2$ А; $\varepsilon_T = 0{,}004$ В/°С; $R = 0{,}1$ Ом; $T_д = 0{,}8$ °С; $T_н = 0$ °С; $T_з = +40$ °С; $T_д = T_2$; $p_1 = 0{,}25$ А/°С; $p_2 = p_3 = 0$; $n = 196$; $m = 1$.

Отношение площади радиатора к площади поверхности наружного спая модуля Пельтье должно быть ⩾10. Скорость воздушного потока вытяжного вентилятора ⩾5 м/с. Теплоотдача с поверхности блока должна быть в 10 раз меньше, чем в базовом варианте без СТР.

При термостабилизации поверхностных элементов блока изменения температуры внутренней среды отличаются от заданной температуры не более, чем на 3 %, при изменении внешней температуры в пределах (−65...+85) °С. Поэтому принято, что температура внутренней среды при термостабилизации примерно равна заданной температуре $T_{с.в} \approx T_з = 40$ °С.

Полагалось, что блок работает в условиях нормальной силы тяжести и давления среды.

Для анализа динамических тепловых процессов рассчитывались и визуализировались (рис. 4, см. третью сторону обложки) нестационарные температурные характеристики БММЧЭ при *выключенной* и *работающей* СТР в режимах нагрева и охлаждения по заданной ступенчато изменяющейся циклограмме внешней температуры в диапазоне (−65...+85) °С.

Компьютерные эксперименты проводились на моделях с использованием разностного алгоритма (1) и на основе численного интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений (2). Расхождение результатов не превысило десятых долей %.

Характер тепловых процессов при выключенной и работающей СТР различен.

При *выключенной* СТР (рис. 4, *а*) тепловые процессы всех элементов носят *нерегулируемый* характер, определяемый ступенчатыми изменениями внешней температуры.

При *работающей* СТР (рис. 4, *б*) тепловые процессы носят иной, *управляемый* характер.

После режима подготовки к термостабилизации (период 0...1800 с) в режиме стабилизации температуры (период 1800...6000 с) температуры во всех элементах незначительно изменяются около заданной температуры $T_з$. Время переходных процессов при *работающей* СТР уменьшилось *в сотни раз* по сравнению с *выключенной* СТР.

Установившаяся потребляемая мощность изменяется в пределах (4,5...1,8) Вт при изменении внешней температуры в диапазоне (−65...+85) °С. При этом температура наружного спая (32, см. рис. 2) модуля Пельтье, принимает установившиеся значения в диапазоне (−60...+90) °С.

В *экстремальных космических* условиях невесомости и до 10-кратного понижения давления среды температурные характеристики системы "БММЧЭ — СТР" изменяются незначительно. Так, установившаяся потребляемая мощность изменяется в пределах (3,6...2,5) Вт при изменении внешней температуры в диапазоне (−65...+85) °С. Температура наружного спая (32, см. рис. 2) модуля Пельтье повышается на 10 °С по сравнению с нормальными условиями.

Таким образом, установившаяся потребляемая мощность СТР в режиме термостабилизации <5 Вт в нормальных и экстремальных условиях.

Дальнейшее понижение давления наружной среды, возможно, потребует применения дополнительных мер по улучшению характеристик СТР (увеличение эффективной площади и лучистых свойств радиатора, смещение заданной температуры ближе к верхнему пределу температуры наружной среды, применение тепловых труб и др.), поскольку вынужденная конвекция от вентилятора становится неэффективной.

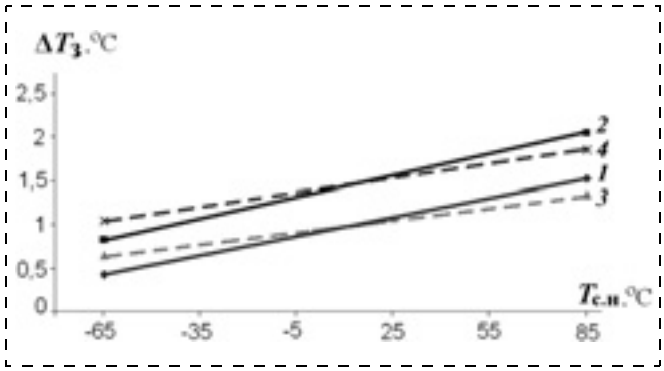

Рис. 5. Зависимости $\Delta T_з(T_{с.н})$ при различных расположениях термодатчика и различных регуляторах:
1, *2* — $T_д = T_2$, $T_д = T_{11}$; пропорциональный регулятор $p_1 = 0{,}25$ А/°С; $p_2 = 0$; $p_3 = 0$; *3*, *4* — $T_д = T_2$, $T_д = T_{11}$; ПИД регулятор $p_1 = 0{,}25$ А/°С; $p_2 = 0{,}8$ А · с/°С; $p_3 = 0{,}002$ А/(°С · с)

Точность стабилизации температуры в микромеханических гироскопах определим как максимальное отклонение температуры от заданной для ММГ по оси *x*: $\Delta T_з = T_1 - T_з$.

Для оценки точности термостабилизации выбран ММГ по оси *x* (или находящийся с ним в примерно одинаковых условиях ММГ по оси *z*), так как точность стабилизации температуры ММГ по оси *y* будет заведомо лучше (в нем предполагается установка термодатчика).

На рис. 5 по результатам компьютерных экспериментов построены зависимости точности стабилизации температуры $\Delta T_з(T_{с.н})$ от температуры наружной среды $T_{с.н}$ для случаев расположения термодатчика на ММГ по оси *y* ($T_д = T_2$) или на верхней крышке ($T_д = T_{11}$) и при различных регуляторах (4), определяемых коэффициентами p_1, p_2, p_3.

Точность стабилизации температуры при наиболее простом пропорциональном регуляторе ($p_1 \neq 0$; $p_2 = 0$; $p_3 = 0$) и при $T_д = T_2$, согласно *1* на рис. 5, составляет $\Delta T_з = (0{,}4...1{,}5)$ °С.

Использование ПИД регулятора приводит к несколько более точной термостабилизации $\Delta T_з = (0{,}6...1{,}3)$ °С, см. например, зависимость *3* на рис. 5. Однако ПИД регулятор более сложен, поскольку надо вычислять производную и интеграл по времени сигнала с термодатчика, необходима организация контуров обратной связи, усложняется конструкция блока и т. д. Поэтому предпочтительней использовать пропорционально-релейный регулятор.

Применение СТР существенно улучшило в блоке и общую температурную ситуацию.

В *сотни раз*, при нормальных и экстремальных внешних условиях (невесомость и пониженное давление среды), уменьшилось время переходных процессов в режиме стабилизации заданной температуры по сравнению со временем установления температуры при выключенной СТР. Уменьшилось влияние внутренних источников теплоты, особенно в экстремальных условиях. Диапазон изменения температуры в чувствительных элементах блока составил ≈1,1 °С при изменении внешней температуры на 150 °С. Влияние внешней температуры на температуру основных элементов БММЧЭ ослабилось в ≈140 раз, т. е. коэффициент качества стабилизации температуры блока за счет работы СТР составил 1/140 ≈ 0,007.

Полученный результат соизмерим с аналогичным коэффициентом (0,005) высокоточных поплавковых гироблоков [10], где применялись многоконтурные активные СТР. Полученная точность стабилизации температуры позволяет прогнозировать уменьшение теплового дрейфа БММЧЭ на два порядка при применении активной СТР.

"Цена" за улучшение температурной ситуации в БММЧЭ — это потребляемая мощность СТР < 5 Вт в установившемся режиме при принятой степени теплоизоляции 0,1 по сравнению с базовой; увеличение массы и габаритных размеров за счет элементов СТР и применения теплоизоляции примерно на 20...40 % по сравнению с базовым вариантом блока без СТР.

Замечание. Полученные результаты справедливы для случая идеальной точности термодатчика, идеальных исполнительных устройств СТР и принятой степени теплоизоляции.

Важными являются гармонические и случайные изменения внешней температуры.

На рис. 6 представлены температурные характеристики БММЧЭ, при *выключенной* и *работающей* реверсивных СТР и в условиях *гармоническо-*

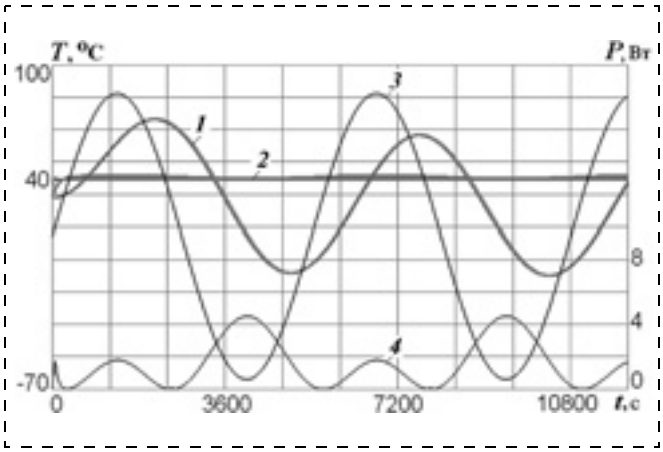

Рис. 6. Температурные характеристики динамической системы "БММЧЭ — СТР":
1, *2* — температуры элементов T_i ($i = 2, 5, 8, 11, 20, 26, 31$); T_j ($j = 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12—19; 21—25, 27—30$) при выключенной и работающей СТР; *3* — внешняя температура; *4* — потребляемая мощность СТР

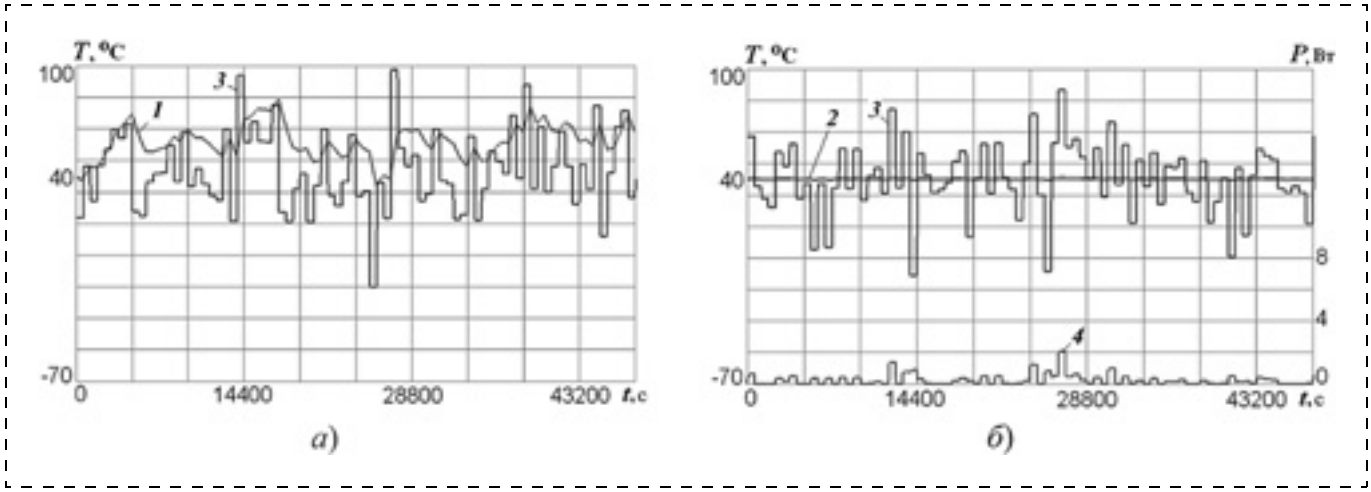

Рис. 7. Температурные характеристики "БММЧЭ — СТР" при выключенной (*а*) и работающей (*б*) СТР:
1, *2* — температуры элементов T_i (i = 2, 5, 8, 11, 20, 26, 31); T_j (j = 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12—19; 21—25, 27—30); *3* — внешняя температура; *4* — потребляемая мощность СТР

го изменения внешней температуры в диапазоне (−65...+85) °С. Заданная температура $T_з$ = +40 °С.

Реверсивная СТР с выбранными параметрами вполне работоспособна и обеспечивает поддержание заданной температуры при *гармоническом* изменении внешней температуры.

С помощью построенной модели исследовано и влияние случайного изменения внешней температуры на температуру БММЧЭ в модели "прямоугольной волны" [4, 11, 16]. Приняты следующие характеристики такого воздействия: по температуре — математическое ожидание $M(T)$ = 40 °С, среднеквадратическое отклонение $\sigma(T)$ = 20 °С; по времени — математическое ожидание $M(t)$ = 600 с, среднеквадратическое отклонение $\sigma(t)$ = 0 с.

На рис. 7 приведены кривые текущих температур в нормальных условиях, при *выключенной* и *работающей* СТР и кривая текущей потребляемой мощности в условиях случайного изменения внешней температуры с выбранными характеристиками и с пропорционально-релейным регулятором. Заданная температура $T_з$ = +40 °С.

Реверсивная СТР вполне работоспособна и при случайных температурных воздействиях.

СТР "убирает" постоянную составляющую, обусловленную внутренними источниками теплоты БММЧЭ, и обеспечивает поддержание заданной температуры элементов БММЧЭ.

Точность поддержания заданной температуры и потребляемая мощность при гармонических и случайных температурных воздействиях не хуже, чем при ступенчатых воздействиях.

Физический смысл полученных результатов заключается в следующем.

Применение активной СТР обеспечивает стабилизацию температуры поверхностных элементов (корпуса и крышек) и стабилизацию температуры внутренней среды БММЧЭ.

Стабилизированная по температуре внутренняя среда БММЧЭ является одновременно наружной средой для всех ММГ и ММА, плат и других элементов, расположенных внутри блока. Эти внутренние элементы имеют кондуктивную тепловую связь (через теплошунтирующие элементы) с поверхностными термостабилизированными элементами и конвективную тепловую связь с внутренней средой, температура которой тоже стабилизирована. Поэтому диапазон внешних температурных возмущений для ММГ и ММА существенно уменьшается по сравнению с принятым исходным диапазоном внешних температур.

Заключение

- Исследованы теоретические и прикладные аспекты анализа и синтеза реверсивной СТР с модулем Пельтье, предназначенной для повышения точности измерений БММЧЭ.
- Построена и исследована математическая модель тепловых процессов динамической системы "БММЧЭ—СТР", выбраны параметры СТР, получены оценки работы системы.
- Выявлено, что оптимальными, с точки зрения минимизации потребляемой мощности СТР, являются значения заданной температуры на уровне +40 °С при изменениях внешней температуры в диапазоне (−65...+85) °С. Проведен анализ влияния начальной температуры и экстремальных космических условий невесомости и низкого давления среды. Исследована возможность применения в законе управления СТР пропорционально-релейных и ПИД регулято-

ров. Предложена модернизация базовой конструкции БММЧЭ при применении активной СТР, заключающаяся во введении внутренних теплошунтирующих элементов, обеспечивающих кондуктивную тепловую связь основных внутренних элементов (возможных источников теплоты) с термостабилизированной наружной поверхностью блока. Показана необходимость максимальной теплоизоляции наружной поверхности БММЧЭ от наружной среды и основания при использовании СТР.

- Показана возможность поддержания СТР заданной температуры микромеханических чувствительных элементов блока с точностью не хуже ≈(0,4...1,5) °С в условиях изменений внешней температуры (−65...+85) °С, при теплоизоляции наружной поверхности БММЧЭ не хуже 0,1 по отношению к базовой и при пропорционально-релейном регуляторе. Влияние изменений внешней температуры на температуру элементов БММЧЭ ослабляется в ≈140 раз.
- При применении СТР улучшается и температурная ситуация в БММЧЭ в целом: уменьшается время готовности в сотни раз; уменьшаются перегревы над окружающей средой элементов, содержащих внутренние источники теплоты; уменьшаются постоянные составляющие температурных перепадов; обеспечивается инвариантность к экстремальным окружающим условиям — невесомости и пониженному давлению среды.
- "Цена" за улучшение температурной ситуации в БММЧЭ — это установившаяся потребляемая мощность СТР <5 Вт и увеличение массы и габаритных размеров (за счет исполнительных элементов СТР и теплошунтирующих элементов и применения теплоизоляции) на 20...40 % по сравнению с базовым вариантом блока без СТР.
- Уменьшение диапазона изменения температур в элементах БММЧЭ за счет термостабилизации в 140 раз, согласно результатам [1—7] исследования теплового дрейфа микромеханических блоков, позволит существенно (как минимум на два порядка) повысить точность работы прибора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по проекту 13-08-00355а.

Список литературы

1. **Пешехонов В. Г.** Ключевые задачи современной автономной навигации // Гироскопия и навигация. 1996. № 1(12). С. 48—55.

2. **Barbour N., Madden P., Socha M.** Development of a micromechanical gyro package with GPS for small pointing Satellites // Gyroscopy and Navigation. 1996. N 2(13). P. 7—15.

Бабур Н., Мадден П., Соха М. Разработка микромеханического гироблока с GPS малых наводимых спутников // Гироскопия и навигация. 1996. № 2(13). С. 16—55.

3. **Распопов В. Я.** Микромеханические приборы: учеб. пособие. 2-е изд., перерабо. и доп. Тул. гос. университет, Московский гос. технологический ун-т им. К. Э. Циолковского. Тула: Гриф и К, 2004. 476 с.

4. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М.** Датчики, приборы и системы авиакосмического и морского приборостроения в условиях тепловых воздействий / Под общ. ред. В. Г. Пешехонова. СПб.: ЦНИИ "Электроприбор", 2005. 404 с.

5. **Кузнецов А. Г., Галкин В. И., Молчанов А. В., Портнов Б. И., Якубович А. М.** Результаты разработки и летных испытаний микромеханического блока // XIX С.-Петербургская междунар. конф. по интегрированным навигационным системам. СПб.: ЦНИИ "Электроприбор", 2012. С. 16—26.

6. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М., Лестев А. М., Попова И. В.** Расчет температурных и технологических погрешностей микромеханических гироскопов // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сб. статей под ред. П. П. Мальцева (наиболее цитируемые статьи из журнала " Нано- и микросистемная техника" за 5 лет). М.: Техносфера, 2005. 342—357.

7. **Барулина М. А., Джашитов В. Э., Панкратов В. М., Калинин М. А., Папко А. А.** Математическая модель микромеханического акселерометра с учетом температурных воздействий, термоупругого напряженно-деформированного состояния и динамических эффектов // Гироскопия и навигация. 2008. № 1. С. 55—70.

8. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М.** Суперминиатюрный микромеханический датчик инерциальной информации в условиях тепловых воздействий // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 7(132). С. 18—23.

9. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М., Голиков А. В.** Общая и прикладная теория гироскопов с применением компьютерных технологий / Под общ. ред. В. Г. Пешехонова. СПб.: ЦНИИ "Электроприбор", 2010. 154 с.

10. **Волынцев А. А., Дудко Л. А., Казаков Б. А., Козлов В. В., Мезенцев А. П.** и др. Опыт создания высокоточных поплавковых гироприборов, применяемых в системах угловой ориентации и стабилизации космических аппаратов и станций // X Санкт-Петербургская междунар. конф. по интегрированным навигационным системам. СПб.: ЦНИИ "Электроприбор", 2003. С. 226—234.

11. **Барулина М. А., Джашитов В. Э., Панкратов В. М.** Математические модели систем терморегулирования микромеханических гироскопов // Гироскопия и навигация. 2002. № 3. С. 46—58.

12. **Дульнев Г. Н., Парфенов В. Г., Сигалов А. В.** Методы расчета теплового режима приборов. М.: Радио и связь. 1990. 312 с.

13. **Ингберман М. И., Фромберг Э. М., Грабой Л. П.** Термостатирование в технике связи. М.: Связь, 1979. 144 с.

14. **Шустер Г.** Детерминированный хаос: Введение / Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 240 с.

15. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М.** О возможности возникновения детерминированного хаоса в температурно-возмущенных волоконно-оптических гироскопах // Гироскопия и навигация. 1997. № 2(17). С. 7—17.

16. **Джашитов В. Э., Панкратов В. М.** Применение метода элементарных балансов для анализа и синтеза системы терморегулирования на модулях Пельтье для БИНС на ВОГ // Гироскопия и навигация. 2013. № 2(81). С. 84—103.

УДК 681.7.015.2:(621.382.2:535.38.32)

А. К. Есман, д-р физ.-мат. наук, доц., гл. науч. сотр., **В. К. Кулешов**, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., **Г. Л. Зыков**, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., **В. Б. Залесский**, канд. техн. наук, зав. лаб.
Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси"
e-mail: lomoi@inel.bas-net.by

ИК ПРИЕМНИК НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДА ШОТТКИ С РЕЗОНАНСНЫМИ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРАМИ

Поступила в редакцию 17.10.2013

Показано, что введение в конструкцию ИК приемника на основе перехода Шоттки резонансных структур в виде разомкнутых прямоугольных резонаторов с размерами меньше длины волны принимаемого излучения позволяет получить потери на отражение — 44,15 дБ, коэффициент стоячей волны — 1,012 и коэффициент направленного действия — 7,89.

Ключевые слова: *переход Шоттки, резонансные структуры, балочные выводы, потери на отражение*

A. K. Esman, V. K. Kuleshov, G. L. Zykov, V. B. Zalesski

INFRARED DETECTOR ON THE BASIS OF THE SCHOTTKY JUNCTION WITH THE RESONANCE NANO- AND MICROSTRUCTURES

It was demonstrated that introduction of the resonance structures in the form of open-loop rectangular cavities with dimensions smaller than the wavelength of the received radiation into an infrared detector designed on the basis of the Schottky junction allows us to achieve the reflection losses of 44,15 dB, the voltage standing wave ratio of 1,012 and the directivity of 7,89.

Keywords: *Schottky junction, resonance structures, beam leads, return losses*

Введение

Дальнейшее развитие работ по разработке компактных недорогих приемников электромагнитного излучения среднего инфракрасного (ИК) диапазона, являющегося уникальной областью спектра электромагнитных волн, стимулируется практической востребованностью их для решения важных задач двойного назначения. Инфракрасная техника успешно решает задачи освоения космического пространства, мониторинга атмосферы, цифровой связи, обнаружения и слежения за различного рода объектами и ряд других. Сегодня нет такой отрасли науки и техники, где бы не использовали инфракрасные приборы и системы, содержащие приемники излучения. Наиболее перспективными в настоящее время являются интегральные приемники на основе планарных низкобарьерных переходов Шоттки с емкостью менее 1 фФ [1—3]. Функциональные модули среднего ИК диапазона на основе диодов Шоттки с балочными выводами дают возможность создать новый класс элементной базы при разработке конкурентоспособных приемников ИК излучения. Дальнейшее совершенствование их идет не только по пути улучшения параметров и характеристик, но и по поиску новых принципов конструирования, позволяющих создавать многоэлементные линейные и матричные приемные структуры [4, 5].

Учитывая возрастающий интерес разработчиков и пользователей к инфракрасной индустрии, в настоящей работе поставлена задача разработки интегрального приемника среднего ИК диапазона с улучшенными параметрами и характеристиками, определяющими его практическую пригодность.

Структура ИК приемника

Предложена оригинальная конструкция высокоэффективного интегрального приемника на основе перехода Шоттки с резонансными нано- и микроструктурами специальной формы, размеры которых меньше длины волны принимаемого электромагнитного излучения [6].

На рис. 1 приведены структура рассматриваемого интегрального приемника и фрагмент его разреза. Диод Шоттки выполнен на GaAs подложке *1*, содержащей последовательно расположенные n^+-слой *2* и *n*-слой *3* с катодным *5* и анодным *6* контактами. Катодный *5* и анодный *6* контакты соединены со-

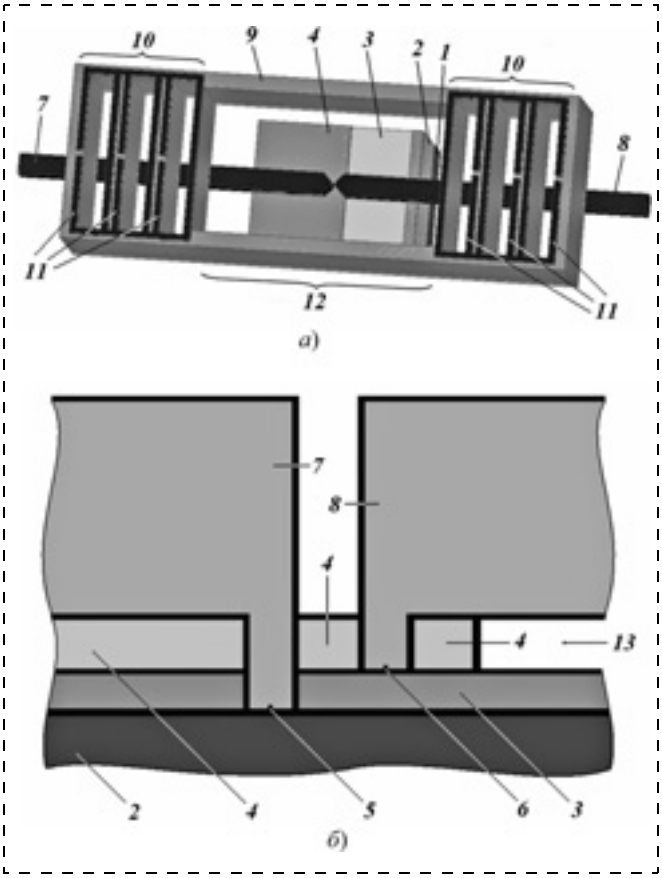

Рис. 1. Структура ИК приемника (*а*) и фрагмент его разреза (*б*):
1 — подложка; *2* — n^+-слой; *3* — *n*-слой; *4* — пленка диэлектрика; *5* — катодный контакт: *6* — анодный контакт; *7* — катодный балочный вывод; *8* — анодный балочный вывод; *9* — слой эластичного диэлектрика; *10* — части слоя эластичного диэлектрика с отверстиями; *11* — разомкнутые прямоугольные резонаторы нано- и микроструктур; *12* — окно; *13* — вырез

ответственно с балочными выводами — катодным *7* и анодным *8*, под которым в слое диэлектрика *4* выполнен вырез *13*. Сверху над балочными выводами *7* и *8* расположен слой эластичного диэлектрика *9*, имеющий в центре окно *12*, а на его крайних частях *10* выполнены периодически расположенные отверстия, содержащие по периметру нано- и микроразмерные резонансные структуры *11* в виде разомкнутых прямоугольных резонаторов.

Компьютерный эксперимент

Электродинамическое моделирование рассматриваемого приемника проводили с помощью пакета программ HFSS, в котором решения уравнений электродинамики основаны на использовании метода конечных элементов. Адаптивное генерирование и деление ячеек в HFSS позволяет с требуемой точностью рассчитывать все необходимые параметры и характеристики приемника [7].

При проведении компьютерного эксперимента длина и ширина подложки и всех расположенных на ней слоев диода Шоттки составляли 4 × 3 мкм, при толщинах подложки *1*, n^+-слоя *2*; *n*-слоя *3* и пленки диоксида кремния *4* соответственно 1; 2; 0,1 и 0,1 мкм. Слои *2* и *3* диода Шоттки выполнены из арсенида галлия с объемными проводимостями $143 \cdot 10^3$ См/м и $45{,}45 \cdot 10^3$ См/м соответственно. Геометрические размеры выреза *13* в пленке диэлектрика 4 под анодным балочным выводом *8* составляли 1,5 × 3 × 0,1 мкм, а длина, ширина и толщина балочных выводов *7* и *8*, выполненных из золота, — 15,25 × 0,5 × 0,5 мкм. Слой эластичного диэлектрика *9* — это пластина полиимида длиной 12,25 мкм, шириной 4,25 мкм и толщиной 2,5 мкм. Длина и ширина разомкнутых прямоугольных резонаторов структур *11*, выполненных из золота, составляла 4,05 мкм и 0,9 мкм с зазором 135 нм.

Анализ полученных результатов

Оптимизацию рассматриваемой конструкции ИК приемника осуществляли по потерям на отражение принимаемого ИК излучения среднего спектрального диапазона путем изменения ширины и толщины проводников структур *11*. На рис. 2 приведены зависимости потерь на отражение от их ширины, а на рис. 3 — от толщины, показывающие, что минимальные потери на отражение принимаемого излучения составляют — 44,15 дБ и достигаются при сечении проводников резонансных структур *11* с размерами 110 × 110 нм. На вставке рис. 2 представлены частотные зависимости потерь на отражение ИК приемника с резонансными нано- и микроразмерными структурами *11* (кривая *1*) и без них (кривая *2*), из которых видно, что введение резонансных структур *11* по-

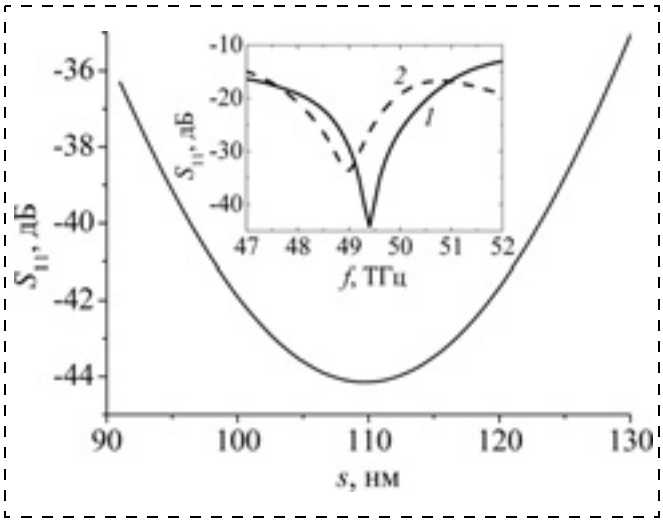

Рис. 2. Зависимость потерь на отражение ИК приемника с резонансными нано- и микроразмерными структурами от ширины их проводника, а на вставке — от частоты принимаемого излучения (кривая *1* — приемника с резонансными структурами, кривая *2* — без них)

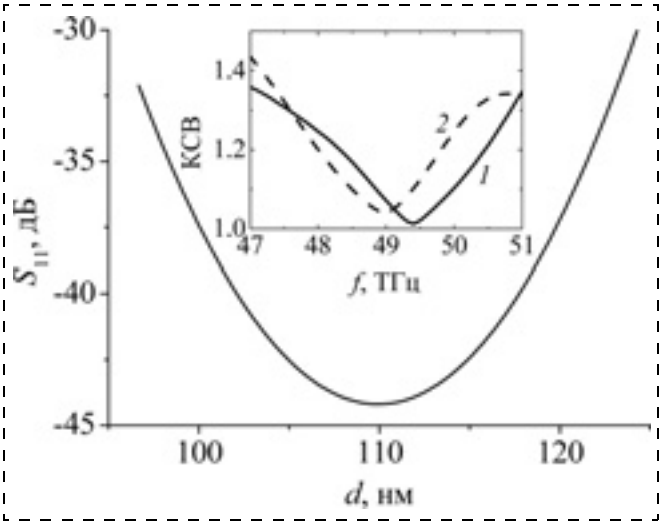

Рис. 3. Зависимость потерь на отражение ИК приемника с резонансными нано- и микроразмерными структурами от толщины их проводника, а на вставке — зависимость КСВ от частоты принимаемого излучения (кривая *1* — приемника с резонансными структурами, кривая *2* — без них)

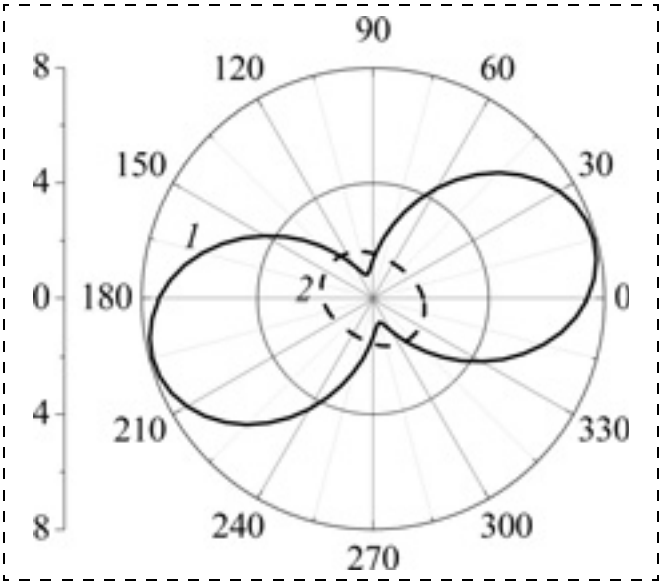

Рис. 4. Диаграмма направленности ИК приемника от азимутального угла при угле места θ = 0° (кривая *1* — с резонансными структурами, кривая *2* — без них)

зволило уменьшить потери на отражении с −33,64 до −44,15 дБ в полосе частот от 48 до 50 ТГц. Из вставки рис. 3, где приведены частотные зависимости коэффициента стоячей волны (КСВ) ИК приемника с резонансными нано- и микроразмерными структурами *11* (кривая *1*) и без них (кривая *2*), следует, что одновременно с уменьшением потерь на отражение улучшается и КСВ приемника. Более того, приведенная на рис. 4 диаграмма направленности показывает, что коэффициент направленного действия (КНД) увеличивается более чем в 4 раза.

Заключение

Таким образом, введение в конструкцию ИК приемника на основе перехода Шоттки резонансных структур в виде разомкнутых прямоугольных резонаторов, электрически связанных между собой, с размерами меньше длины волны принимаемого электромагнитного излучения, позволяет улучшить его основные параметры и характеристики.

Практическое применение приемников среднего ИК диапазона — это детектирование различных газовых примесей и использование в военной сфере ИК систем самонаведения.

Список литературы

1. **Войцеховский А. В., Несмелов С. Н., Кульчицкий Н. А.** и др. Типы детекторов терагерцового излучения // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 3. С. 25—34.

2. **Закамов В. Р., Чеченин Ю. И., Пряхин Д. А., Юрасов Д. В.** Торцевые диоды Шоттки на кремневой пластине с пониженной высотой выпрямляющего барьера // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1, № 1. С. 97—104.

3. **Sizov F.** THz radiation sensors // Opto-Electronics Review. 2010. Vol. 18, Is. 1. P. 10—36.

4. **Kazemi H., Shinohara K., Nagy G.** et al. First THz and IR characterization of nanometer-scaled antenna-coupled InGaAs/InP Schottky-diode detectors for room temperature infrared imaging // Proc. of SPIE. 2007. Vol. 6542. P. 65421J-1—65421J-4.

5. **Акимов В. М., Болтарь К. О., Лисейкин В. П.** и др. Охлаждаемые МОП-мультиплексоры для ИК-матриц "смотрящего" типа // Прикладная физика, 1999. № 3. С. 12—15.

6. **Пат.** на полезную модель 9332 Респ. Беларусь. Детекторный диод с балочными выводами / А. К. Есман, В. К. Кулешов, Г. Л. Зыков, В. Б. Залесский // Афіцыйны бюл. 2013. № 3. С. 227—228.

7. **Банков С. Е., Гутцайт Э. М., Курушин А. А.** Решение оптических и СВЧ задач с помощью HFSS. М.: Оркада, 2012. 250 с.

УДК 628.1.033+663.64

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

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ ВОДЫ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ НАНОКЛАСТЕРЫ

Поступила в редакцию 02.09.2013

Сообщается о последних исследованиях наноструктуры межмолекулярных циклических ассоциатов воды (кластеров) с общей формулой $(H_2O)_n$ и их кластерных ионов — $[(H_2O)_n]^+$ и $[(H_2O)_n]^-$ с помощью компьютерного моделирования и методов ДНЭС, ^{1}H-ЯМР, ИК спектроскопии, Рамановского, комптоновского рассеяния, EXAFS-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Даны теоретические расчеты полиэдрических нанокластеров $(H_2O)_n$, где $n = 3...50$. Рассмотрены основные существующие структурные модели, описывающие нанокластеры воды. Рассчитана средняя энергия водородных связей в процессе формирования кластеров воды, которая составляет $-0,1067 \pm 0,0011$ эВ. Показано, что кластеры, образованные из молекул тяжелой воды (^2H_2O), являются более стабильными, чем протонированные кластеры из обычных молекул воды из-за изотопных эффектов дейтерия.

Ключевые слова: *водородная связь, вода, наноструктура, нанокластеры*

I. I. Ignatov, O. V. Mosin

MATHEMATIC MODELS DESCRIBING CYCLIC WATER NANOCLUSTERS

Below is information about the recent researches of the nanostructure of the intermolecular cyclical water associates (clasters) with formula $(H_2O)_n$ and their claster ions — $[(H_2O)_n]^+$ and $[(H_2O)_n]$, theoretical calculations of the polihedral nanoclasters $(H_2O)_n$, where $n = 3...50$, and the basic structural models describing the nanoclusters of water. The average energy of the hydrogen bonds in the cluster formation process was measured as equal to $-0,1067 \pm 0,0011$ eV. It was demonstrated that the clusters formed from D_2O were more stable, than the ones from the regular water molecules due to the isotopic effects of deuterium.

Keywords: *hydrogen bonds, water, nanostructure, nanoclasters*

Введение

Вода по аномальным физико-химическим свойствам превосходит все природные вещества. Она играет важную роль в различных биохимических и метаболических процессах и является универсальным растворителем и реагентом для многих химических реакций (гидролиз, окислительно-восстановительные реакции и др.). Вода обладает амфотерными свойствами, обусловленными способностью воды к ионизации, и может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания в химических реакциях обмена и гидролиза.

Современная наука подтвердила роль воды как универсального компонента для поддержания жизни, определяющего структуру и свойства множества объектов живой и неживой природы.

Развитие молекулярных и структурно-химических представлений в последнее время позволило дать объяснение способности молекул воды образовывать водородные связи со многими химическими соединениями. Стала проясняться также роль связанной воды в формировании гидратированных веществ и ионов и их физико-химических свойств и взаимодействий. Большой научно-практический

интерес имеет проблема наноструктуры воды и вопрос существования в воде особых надмолекулярных циклических структур — кластеров, рассчитанных с помощью численных методов на ЭВМ. Данная статья посвящена изучению и математическому моделированию наноструктуры воды и циклических нанокластеров.

Природа водородной связи в жидкостях и кристаллах

Особенности химического строения молекулы воды и слабые связи, обусловленные электростатическими силами и донорно-акцепторными взаимодействиями между соседними атомами водорода и кислорода в молекулах воды, создают благоприятные возможности для образования направленных межмолекулярных водородных связей (O—H...O) с соседними молекулами H_2O, связывающих их в отдельные пространственные межмолекулярные ассоциаты, состав которых выражается общей формулой $(H_2O)_n$, где $n = 3...50$ [1]. Водородная связь имеет важное значение в химии межмолекулярных взаимодействий и обусловлена слабыми электростатическими силами и донорно-акцепторными взаимодействиями с переносом заряда [2]. Она возникает при взаимодействии электронодефицитного электронами атома водорода одной молекулы H_2O с неподеленной электронной парой атома кислорода соседней молекулы H_2O; структура такой связи может быть представлена следующим образом: $O\cdots H^{\delta+}—O^{\delta-}$ (здесь и далее чертой обозначена ковалентная связь, а точками — водородная). В результате электрон атома водорода из-за его относительно слабой связи с протоном легко смещается к электроотрицательному атому кислорода. На атоме O с повышенной электроотрицательностью возникает частичный отрицательный заряд δ^-, а на атоме H — положительный δ^+, химическая связь при этом поляризуется: $O^{\delta-}—H^{\delta+}$. В этом процессе протон почти оголяется, и за счет сил электростатического притяжения создаются условия для сближения атомов O...O или O...H, что приводит к реакции обмена протона O—H...O ↔ O...H—O. И хотя в значительной мере это взаимодействие компенсируется взаимным отталкиванием электронов и ядер молекул, результирующий эффект электростатических сил и донорно-акцепторных взаимодействий для воды достигает 5...10 ккал на моль вещества. Объясняется это незначительным атомным радиусом водорода и отсутствием внутренних электронных оболочек, благодаря чему соседняя молекула получает возможность подойти к атому водорода на очень близкое расстояние, не испытывая сильного электростатического отталкивания.

Молекула H_2O имеет четыре центра образования водородной связи: два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода и два отрицательных заряда на атоме кислорода. Их взаимное расположение характеризуется направлением из центра правильного тетраэдра (ядро атома кислорода) на его вершины. Это позволяет молекуле воды образовывать в конденсированном состоянии до четырех классических водородных связей, две из которых донорные, а две — акцепторные [3].

Водородная связь согласно правилам Бернала—Фаулера [4] характеризуется следующим:

- атом кислорода каждой молекулы H_2O связан с четырьмя соседними атомами водорода: с двумя атомами водорода ковалентной связью, с двумя соседними — посредством водородных связей (как это имеет место в кристаллической структуре льда природной конфигурации);
- на линии кислород—кислород может располагаться только один протон H^+;
- протон, участвующий в образовании водородной связи и находящийся между атомами кислорода, имеет два равновесных положения и может находиться как вблизи своего атома кислорода на расстоянии приблизительно 0,1 нм, так и вблизи соседнего атома кислорода на расстоянии 0,17 нм, т. е. наряду с обычным димером $HO—H...OH_2$ стабильной является также и ионная пара $HO...H—OH_2$. Состояние "протон около соседнего кислорода" характерно для границы раздела фаз, т. е. вблизи поверхности вода—твердое тело или вода—газ;
- пространственная связь тройки O—H...O обладает пространственной направленностью от электронно-дефицитного атома водорода к электронно-избыточному атому кислорода.

Отличительной особенностью водородной связи является сравнительно низкая прочность; она в 5...10 раз слабее химической ковалентной связи [5]. По энергии водородная связь занимает промежуточное положение между химическими связями и межмолекулярными Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, удерживающими молекулы в твердой или жидкой фазе. Энергия водородной связи составляет 5...10 ккал/моль, в то время как энергия ковалентной OH-связи в воде — 109 ккал/моль [6]. Значение средней энергии ($\Delta E_{H...O}$) водородных H...O-связей между молекулами H_2O составляет 0,1067 ± 0,0011 эВ [71. При изменении температуры воды средняя энергия водородных H...O-связей в ассоциатах молекул H_2O изменяется. Поэтому водородные связи в жидком состоянии относительно слабы и неустойчивы: они могут легко возникать и исчезать в результате тепловых флуктуаций [8].

Другое важное свойство водородной связи — кооперативность взаимодействия. Образование одной водородной связи способствует образованию следующей водородной связи, которая, в свою очередь, способствует образованию следующей водородной связи и т. д. Молекулы воды в жидком состоянии в нормальных условиях (1 атм, 22 °C) подвижны и способны совершать колебательные

движения и вращения вокруг своей оси, а также хаотические и направленные перемещения, за счет чего отдельные молекулы могут "перескакивать" из одного места в другое в объеме воды за счет кооперативных взаимодействий. В результате в водных растворах возможен аутопротолиз, т. е. отрыв протона H^+ от одной молекулы воды с последующим перемещением и присоединением H^+ к соседней молекуле H_2O с образованием ионов гидроксония состава: H_3O^+, $H_5O_2^+$. $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ и др. Это приводит к тому, что вода должна рассматриваться как ассоциированная жидкость из совокупности молекул H_2O, соединенных водородными связями и слабыми межмолекулярными Ван-дер-ваальсовыми силами, основанными на диполь-дипольных взаимодействиях [9]. Примером подобного ассоциата является димер воды:

$$(H_2O)_2 = H_2O\cdots HOH.$$

Водородные связи легко разрушаются и быстро образуются вновь, что делает структуру воды непостоянной и изменчивой во времени [10]. Этот процесс приводит к неоднородностям в структуре воды, характеризующим воду как ассоциированную неоднородную двухфазовую жидкость с ближним порядком, т. е. упорядоченностью во взаимном расположении атомов и молекул, которая повторяется на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами. Жидкость, в отличие от твердого тела, является динамической системой: атомы, ионы или молекулы, сохраняя ближний порядок во взаимном расположении, участвуют в тепловом движении, характер которого гораздо более сложный, чем в кристаллах. Беспорядочное движение молекул жидкости приводит к непрерывному изменению расстояний между ними. Статистический характер упорядоченного расположения молекул жидкости приводит к флуктуациям — непрерывно происходящим отклонениям не только от средней плотности, но и от средней ориентации, так как молекулы жидкости способны образовывать группы, в которых преобладает определенная ориентация. При этом, чем меньше значения этих отклонений, тем чаще они встречаются.

Водородные связи пространственно ориентированы. Поскольку каждая молекула H_2O имеет четыре центра образования водородной связи (две неподеленные электронные пары у атома кислорода и два некомпенсированных положительных заряда у атомов водорода), одна молекула H_2O в конденсированном состоянии способна образовывать водородные связи с четырьмя молекулами H_2O, что приводит к возникновению тетраэдрической кристаллической структуры.

В настоящее время известно 14 кристаллических модификаций льда, каждая из которых обладает собственной структурой (см. таблицу). Кристаллы всех модификаций льда построены из молекул H_2O, соединенных водородными связями в трехмерный каркас, состоящий из отдельных тетраэдров, образованных четырьмя молекулами воды. Наиболее изученным является лед природной конфигурации I_h [11]. В кристаллической структуре природного льда I_h водородные связи направлены к вершинам тетраэдра под строго определенными углами, равными 109°28' (в жидкой воде этот угол равен (104°5'). В структурах льда I_c, VII и VIII этот тетраэдр приближается к правильному тетраэдру. В структурах льда II, III, V и VI структуры тетраэдра заметно искажены. В структурах льда VI, VII и VIII выделяют две взаимоперекрещивающиеся системы водородных связей. В центре тетраэдра находится атом кислорода, в двух вершинах — по атому водорода, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины тетраэдра занимают пары валентных электронов кислорода, которые не участвуют в образовании молекулярных связей. Каркас из водородных связей располагает молекулы воды в виде пространственной гексагональной сетки с полыми внутренними каналами. В узлах этой сетки атомы кислорода выстроены упорядоченно, образуя правильные шестиугольники, а атомы водорода занимают различные положения вдоль связей.

Как показало компьютерное моделирование, при высоком давлении и низких температурах молекулы воды образуют в углеродных нанотрубках кристаллические наноструктуры наподобие двойной спирали ДНК [12]. Для этого вода в модельном эксперименте помещалась в углеродные нанотрубки диаметром 1,35...1,90 нм и замерзала под давлением 10...40 000 атм и температуре −23 °С. В данных условиях водородные связи в кристалле льда деформируются, что приводит к образованию спирали с двойной стенкой. Внутренняя стенка этой структуры является скрученной вчетверо спиралью,

Кристаллические модификации льда и элементы их структуры

Модификация	Кристаллическая структура	Длины водородных связей, нм	Углы H—O—H в тетраэдрах, °
I_h	Гексагональная	0,276	109,5
I_c	Кубическая	0,276	109,5
II	Тригональная	0,275...0,284	80...128
III	Тетрагональная	0,276...0,28	87...141
IV	Ромбическая	0,278...0,288	70,1...109
V	Моноклинная	0,276...0,287	84...135
VI	Тетрагональная	0,279...0,282	76...128
VII	Кубическая	0,286	109,5
VIII	Кубическая	0,286	109,5
IX	Тетрагональная	0,276...0,28	87...141
X	Кубическая	0,278	109,5
XI	Гексагональная	0,450	90
XII	Тетрагональная	0,401	90
XIII	Моноклинная	0,747	90...109,7
XIV	Ромбическая	0,408	90

а внешняя состоит из четырех двойных спиралей, напоминающих спираль молекулы ДНК (рис. 1, см. четвертую сторону обложки).

Сообщения о возможном существовании циклических ассоциатов воды в специальных условиях становятся за последнее время все более частыми в научной литературе [13]. Например, при замораживании молекул воды до 17 К на гидрофобных поверхностях металлов Cu и Ag и их солей методом сканирующей туннельной микроскопии удалось получить изображение гексамера — плоского нанокристалла льда, состоящего из шести соединенных между собой молекул воды (рис. 2, см. четвертую сторону обложки).

Структурные модели воды

Существуют несколько групп математических моделей, описывающих наноструктуру жидкостей — микрокристаллические, квазикристаллические, фрактальные и фрактально-клатратные модели. Микрокристаллическая модель Дж. Бернала и П. Фаулера предполагает, что в жидкости существуют группы молекул — микрокристаллы, содержащие несколько десятков или сотен молекул [14]. Внутри каждого микрокристалла в точности сохраняется порядок твердого тела. Поскольку вода плотнее льда, предполагается, что молекулы в ней расположены не так, как во льду, а подобно атомам кремния в минерале тридимите или в более плотной модификации. Увеличение плотности воды при нагревании от 0 до 3,98 °С объясняется присутствием при низкой температуре тридимитовой компоненты.

Согласно кинетической теории жидкости Я. И. Френкеля, называемой также моделью "прыжок—ожидание", структурные свойства жидкостей связаны с особенностями теплового движения их молекул. Тепловое движение молекул воды описывается двумя параметрами: периодом колебаний молекулы около положения равновесия и временем "оседлой жизни", т. е. временем колебаний около одного определенного положения равновесия [15]. Среднее время "оседлой жизни" τ молекулы, в течение которого молекулы воды сохраняют неизменную равновесную ориентацию, называется временем релаксации τ:

$$\tau = \tau_0 \cdot \mathbf{e}^{W/RT},$$

где τ_0 — средний период колебаний молекулы около положения равновесия, с; W — значение барьера потенциальной энергии, отделяющего друг от друга два соседних положения равновесия, Дж; R — постоянная Больцмана, Дж/К; T — абсолютная температура, К.

Время релаксации при комнатной температуре составляет 10^{-11} с. Время одного колебания молекул воды значительно меньше — $10^{-12}...10^{-13}$ с. Поэтому каждая молекула воды совершает около 100 колебаний относительно одного и того же положения равновесия, прежде чем сменить свое место. Благодаря тепловым флуктуациям молекула воды в течение времени "оседлой жизни" колеблется в положении равновесия, совершая колебательные движения, а затем перескакивает на другое место, имея тем самым возможность перемещаться по всему объему жидкости, что объясняет высокую текучесть воды. С повышением температуры время "оседлой жизни" молекул воды уменьшается, что приближает структуру воды к газу, в котором преобладают поступательные и вращательные движения молекул. Тепловое движение молекул воды приводит к непрерывному изменению расстояний между ними, что обусловливает флуктуации — непрерывно происходящие отклонения не только от средней плотности, но и от средней ориентации, так как молекулы воды способны образовывать группы, в которых преобладает определенная ориентация. При попытке изменить объем воды (даже на малую величину) начинается деформация самих молекул воды, находящихся друг возле друга на расстояниях, соизмеримых с размерами самих молекул, для чего нужны очень большие силы. Этим объясняется малая сжимаемость воды. При плавлении льда происходят ослабление и деформация водородных связей, что делает воду более плотной, чем лед. При температуре 3,98 °С наступает аномальное состояние воды, когда квазикристаллическая фаза максимально уплотнена за счет некоторого заполнения пустот каркаса льда молекулами воды. По мере повышения температуры и увеличения энергии теплового движения молекул воды происходит постепенный распад ассоциативных образований и частичный разрыв водородных связей с нарастающим уменьшением времени "оседлой жизни" каждой молекулы воды в ассоциатах.

Квазикристаллическая модель [16] предполагает, что относительное расположение частиц в жидкости приближается к существующему расположению в кристалле; отступление от правильности увеличивается с расстоянием по мере удаления от исходной молекулы — на большом расстоянии не наблюдается правильности в расположении молекул. Каждая молекула воды окружена соседними молекулами воды, которые располагаются вокруг нее почти так же, как и в кристалле льда. Однако во втором слое появляются отклонения от упорядоченности, увеличивающиеся по мере отдаления от исходной молекулы. Изучение рассеяния рентгеновских лучей в жидкостях, состоящих из многоатомных молекул, показало не только упорядоченное расположение молекул, но и закономерность во взаимной ориентации частиц. Эта ориентация усиливается для полярных молекул и в том случае, если проявляется действие водородной связи.

"Фрактальные" модели рассматривают воду как сложную динамическую систему, состоящую из

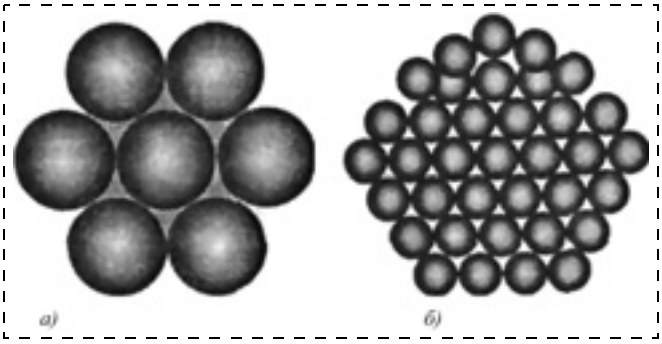

Рис. 3. Шаровая (*а*) и пентагональная (*б*) упаковка шаров (молекул воды) в нанокластерах

замкнутых пространственных ассоциатов — нанокластеров $(H_2O)_n$ и кластерных ионов $[(H_2O)_n]^+$ и $[(H_2O)_n]^-$, в основе молекулярной структуры которых лежит объемный скелет (ячейка) из отдельных молекул воды, объединенных с друг другом в многомолекулярный ассоциат наподобие клатрата (аналогично газогидратам), имеющий форму правильного полиэдра [17]. С геометрической точки зрения такая модель кластера не представляет наиболее плотную упаковку шаров. Пентагональная упаковка шаров, изображенная на рис. 3, *б*, является более плотной, чем шаровая модель на рис. 3, *а* (ее плотность составляет 72 %).

В 1957 г. С. Фрэнк и У. Уэн предложили модель воды, предусматривающую произвольные образования из ассоциатов воды — "мерцающих кластеров", находящихся в динамическом равновесии со свободными молекулами воды [18]. Водородные связи в воде непрерывно образуются и рвутся; эти процессы протекают кооперативно в пределах короткоживущих ассоциативных групп молекул воды, времена жизни которых по расчетам составляют от 10^{-10} до 10^{-11} с.

В 1990 г. Г. А. Домрачев и Д. А. Селивановский сформулировали гипотезу о существовании механохимических реакций ионизации и диссоциации воды [19]. Вода рассматривалась как динамически нестабильный квазиполимер состава $(H_2O)_n$ с частично ковалентной на 10 % водородной связью. По аналогии с механохимическими реакциями в полимерах при механических воздействиях на воду поглощенная водой энергия, необходимая для разрыва H—OH, локализуется в микромасштабной области структуры жидкой воды.

Реакция разрыва H—OH-связи в ассоциатах воды обозначается следующим уравнением:

$$(H_2O)_n(H_2O...H—|—OH)(H_2O)_m + E = \\ = (H_2O)_{n+1}(H^\bullet) + (OH^\bullet)(H_2O)_m,$$

где E — энергия ковалентной H—OH-связи, 460 кДж/моль; точка "$^\bullet$" обозначает не спаренный электрон.

Разрывы ковалентной H—OH-связи сопровождаются образованием новых беспорядочных связей между "обрывками" исходных молекул, приводящих к образованию областей флуктуаций с различной плотностью, что наблюдается в водных растворах.

Другое физическое явление было открыто в 1995 г. А. Антоновым (Болгария). Экспериментально было установлено, что при испарении капли воды угол смачивания θ уменьшается дискретно до нуля, причем диаметр капли изменяется незначительно. Путем измерений этого угла через равные интервалы времени определяется функциональная зависимость $f(\theta)$, которая обозначается спектром состояния воды [20]. Для практических целей за счет измерения спектра состояния воды возможно получить информацию об усредненном значении энергии водородных связей в пробе воды. Для этого используется модель У. Лукка, рассматривающая воду как ассоциированную жидкость, состоящую из O—H...O—H-групп [21]. Бóльшая часть этих групп определяется энергией водородных связей ($-E$), а остальные свободны ($E = 0$). Функция распределения по энергиям $f(E)$ измеряется в электронвольтах (эВ$^{-1}$) и может изменяться под воздействием различных внешних воздействий на воду.

Для практических расчетов функции $f(E)$ используют экспериментальную зависимость между поверхностным натяжением воды (θ) и энергией водородных связей между ее молекулами (E):

$$f(E) = bf(\theta)/(1 - (1 + bE)^2)^{1/2},$$

где $b = 14{,}33$ эВ$^{-1}$.

Энергия водородных связей E измеряется в электронвольтах (эВ) и определяется спектром распределения по энергиям. Спектр воды характеризуется неравновесным процессом испарения капель воды, поэтому используется термин "неравновесный энергетический спектр воды" (НЭС).

Разница $\Delta f(E) = f$(проба воды) $- f$(контрольная проба воды) называется "дифференциальный неравновесный энергетический спектр воды" (ДНЭС).

ДНЭС является мерой изменений структуры воды в результате внешних воздействий. Совокупное влияние всех остальных факторов одинаково для контрольной пробы воды и пробы воды, на которую оказывается данное воздействие.

Методом Рамановской спектроскопии Р. Сайкалли (Беркли, США) в 2005 г. рассчитал возможное число водородных связей в зависимости от числа молекул воды в нанокластерах воды (рис. 4) [22]. Показано, что водородные связи между молекулами воды динамичны; они постоянно разрываются и образуются вновь.

Установлено и возможное число водородных связей (до 100) в зависимости от числа молекул воды (до 250) в нанокластерах [23]. О. Лобода и

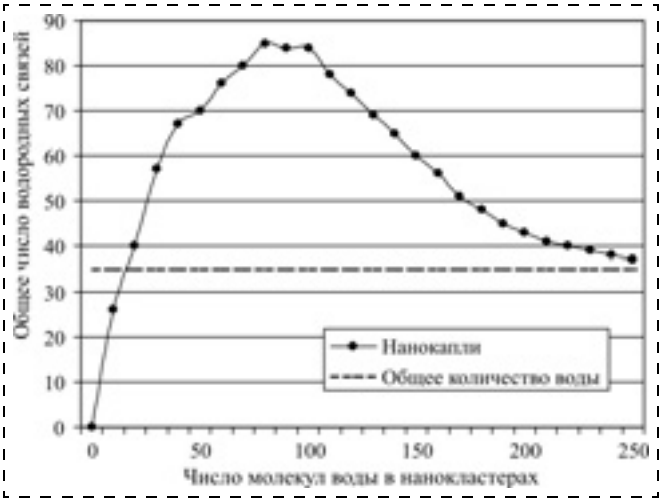

Рис. 4. Возможное число водородных связей в зависимости от числа молекул воды в нанокластерах по данным Р. Сайкалли [22]

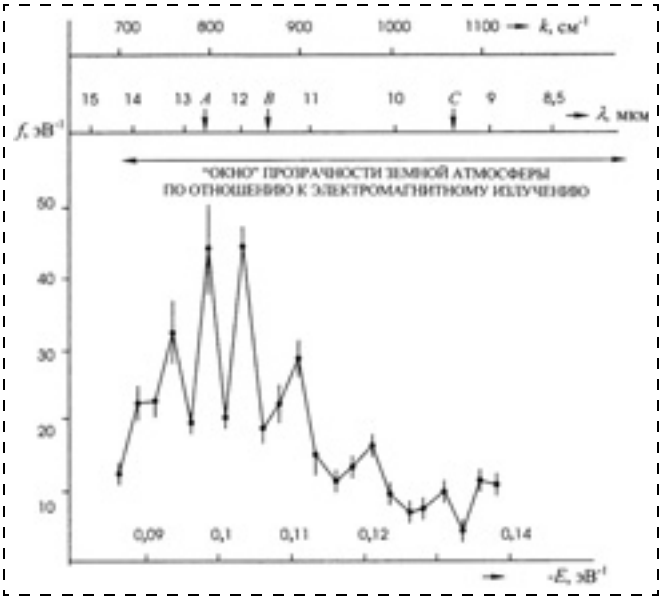

Рис. 5. Дифференциальный неравновесный энергетический спектр (ДНЭС) деионизированной воды (химическая чистота 99,99 %, pH = 6,5...7,5, общая минерализация 400 мг/л, удельная электропроводность 10 мк · См/см). По оси абсцисс показана энергия водородных H...O связей в ассоциатах молекул H_2O—E (эВ). По оси ординат — функция распределения по энергиям — f (эВ$^{-1}$); k — частота колебаний атомов; λ — длина волны. Стрелками показано "окно" прозрачности земной атмосферы по отношению к электромагнитному излучению в среднем ИК диапазоне

В. Гончарук приводят данные о существовании нанокластеров воды, состоящих из 280 молекул воды, размером до 3 нм [24]. Эти результаты коррелируют с нашими исследованиями ДНЭС-спектра воды в диапазоне энергий от −0,08 до −0,14 эВ (рис. 4). Спектральный диапазон находится в среднем ИК диапазоне от 8 до 14 мкм ("окно" прозрачности земной атмосферы для электромагнитного излучения). В этих условиях относительная стабильность кластеров воды зависит от внешних факторов, прежде всего от температуры. Исследуемые образцы воды различаются по своей структуре, и сходство в ДНЭС-спектре воды может наблюдаться при одинаковых внешних условиях. Также было показано, что молекулы воды изменяют свое положение в нанокластерах в зависимости от энергии межмолекулярных водородных H...O-связей. Значения средней энергии $E_{H...O}$ водородных связей между молекулами H_2O в процессе формирования кластерных ассоциатов формулы $(H_2O)_n$ составляют −0,1067 ± 0,0011 эВ. По мере того как увеличивается энергия водородных связей между молекулами воды до −0,14 эВ, кластерная формация воды "деструктурируется". При этом наблюдается перераспределение по энергиям между отдельными молекулами воды (рис. 5).

Все эти данные свидетельствуют о том, что вода — сложная по составу ассоциированная жидкость, состоящая из ассоциативных групп, содержащих, по современным данным, от 3 до 50 отдельных молекул H_2O [25]. При комнатной температуре степень ассоциации воды может варьировать от 3 до 6 и более молекул H_2O. В 1993 г. К. Джордан (США) [26] рассчитал структурные модификации устойчивых циклических кластеров воды, состоящих из шести молекул (рис. 6, *а—в*, см. четвертую сторону обложки). Впоследствии было показано, что молекулы воды способны за счет водородных связей образовывать структуры, представляющие собой топологические цепочки и кольца из множества молекул H_2O [27]. Интерпретируя полученные экспериментальные данные, их можно считать довольно стабильными элементами структуры. По данным компьютерного моделирования кластеры способны к взаимодействию друг с другом за счет экспонированных на наружных поверхностях водородных связей [28].

В 1999 г. группа исследователей из Калифорнийского университета (США) под руководством Р. Сайкалли расшифровала строение тримера воды, в 2001 г. — тетрамера и пентамера, а затем и гексамера воды [29]. Структуры кластеров воды формулы $(H_2O)_n$, где n = 3...5, напоминают структуру клетки. Гексагональная структура, состоящая из шести молекул воды, расположенных в вершинах шестиугольника, является менее устойчивой, чем структура клетки. В шестиугольнике четыре молекулы H_2O связаны между собой перекрестными водородными связями (рис. 7).

Квантово-химические расчеты нанокластеров общей формулы $(H_2O)_n$, где n = 6...20, показали, что самые устойчивые структуры образуются посредством взаимодействия тетрамерных и пентамерных кольцевых структур (рис. 8) [30]. При этом структуры с формулой $(H_2O)_n$, где n = 8, 12, 16 и 20, являются кубическими, а структуры $(H_2O)_{10}$ и $(H_2O)_{15}$ — пентамерными. Другие кластерные структуры с n = 9, 11, 13, 14, 17, 18 и 19 имеют смешанное строение.

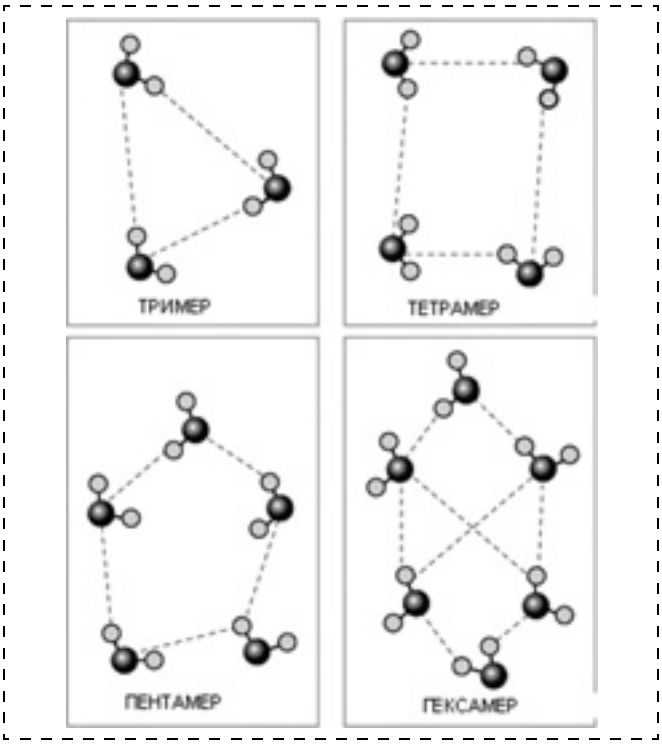

Рис. 7. Строение кластеров из тримера, тетрамера, пентамера и гексамера воды [29]

Кластеры довольно устойчивы и могут находиться короткое время в изолированном состоянии. Есть основания считать, что заряженные ионы стабилизируют кластеры. Поэтому можно подразделить кластеры на заряженные кластерные ионы — $[(H_2O)_n]^+$ и $[(H_2O)_n]^-$ и на не имеющие заряда — нейтральные кластеры формулы $(H_2O)_n$. Согласно исследованиям воды методами ИК- и фемтосекундной лазерной спектроскопии и масс-спектрометрии кластеры, содержащие в своем составе 20 молекул H_2O и протон в составе иона гидроксония H_3O^+ (так называемое "магическое" число), формируют кластерные ионы состава $(H_2O)_{20}H_3O^+$ или $(H_2O)_{21}H^+$, которые оказались наиболее устойчивыми (рис. 9) [31]. Предполагается, что устойчивость таких кластерных ионов объясняется особой клатратной, т. е. имеющий полости, структурой, в которой 20 молекул воды формируют 12-гранный многоугольник — додэкаэдр, в полостях которого располагается протон в виде иона гидроксония H_3O^+. Это объясняется тем, что из всех кластеров только додэкаэдр обладает достаточно большими полостями, способными вместить в себя ион гидроксония H_3O^+, который помещается внутри додэкаэдра. Впоследствии ион гидроксония H_3O^+

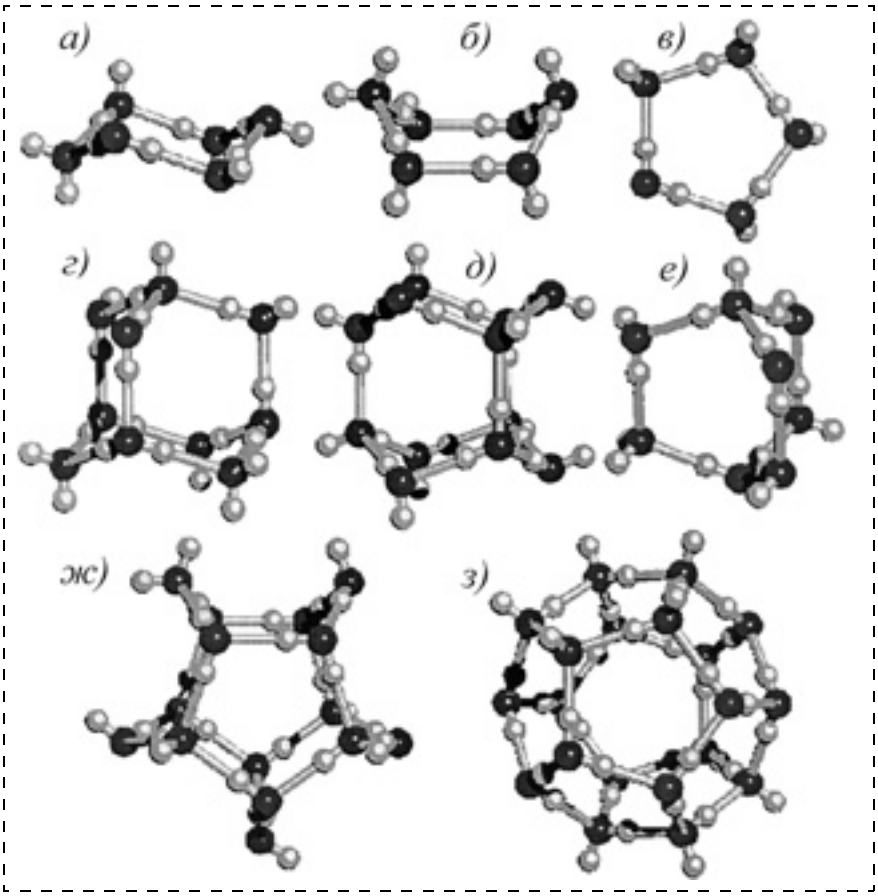

Рис. 8. Возможные структуры и конформации кластеров воды (*а—з*) состава $(H_2O)_n$, где n = 5...20 [30]. Темным цветом обозначены атомы кислорода, светлым — атомы водорода:
а, *б* — n = 6; *в* — n = 5; *г* — n = 10; *д* — n = 12, *е* — n = 8, *ж* — n = 15; *з* — n = 20

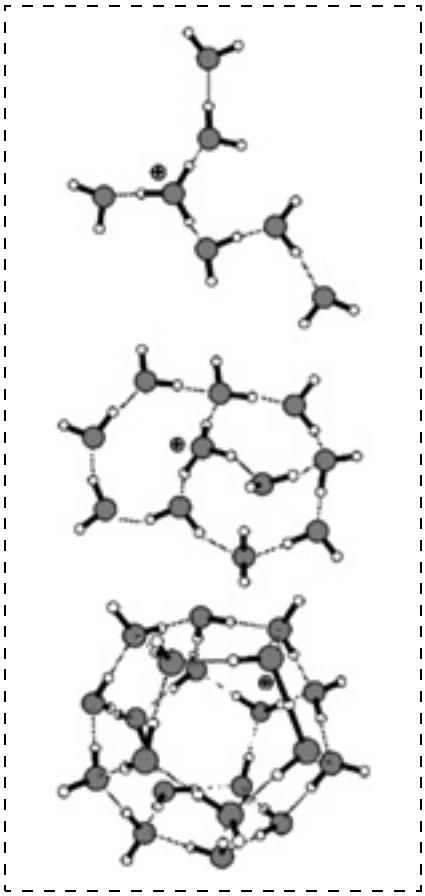

Рис. 9. Формирование кластерного иона состава $(H_2O)_{20}H_3O^+$ из 20 молекул воды с протоном H^+ в составе иона гидроксония H_3O^+

способен перемещаться к поверхности кластера и терять протон H^+, что приводит к формированию ионов гидроксония состава $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и $H_9O_4^+$, фиксируемых на поверхности кластера.

Модель структуры воды С. В. Зенина постулирует существование в воде иерархии геометрически правильных объемных кластеров, в основе которых лежит минимальный "квант" воды, состоящий из 57 молекул воды, взаимодействующих друг с другом за счет свободных водородных связей. Шестнадцать "квантов" воды образуют геометрическую структуру, аналогичную тетраэдру из 912 молекул воды [32].

В последнее время предложены другие альтернативные модели воды, описывающие ее аномальные свойства. Так, М. Чаплин (London South Bank University, Великобритания) [33] рассчитал структуру воды, в основе которой лежит икосаэдр (рис. 10, см. четвертую сторону обложки). Согласно этой модели вода состоит из 1820 молекул воды, что в два раза больше, чем в модели С. В. Зенина. Икосаэдр состоит из 13 более мелких структурных элементов. Причем так же, как и в предыдущей модели, структура этого крупного ассоциата базируется на более мелких образованиях.

Методы изучения наноструктуры воды

Структуры нанокластеров в воде были рассчитаны теоретически и подтверждены методами ^{1}H-ЯМР-спектроскопии, ИК спектроскопии, Рамановского, комптоновского рассеяния, EXAFS-спектроскопии, дифракцией рентгеновских лучей [34, 35]. Информация, получаемая современными методами, соответствует фемтосекундным временам, т. е. мгновенной динамике межмолекулярных взаимодействий в молекулярных масштабах. Наличие водородных связей сказывается на колебательных, электронных и ЯМР-спектрах. Характеристические частоты колебаний групп, содержащих водород, снижаются, если водород входит в состав водородной связи. Инфракрасные полосы поглощения, например O—H-группы, сильно расширяются при возникновении водородной связи, а их интенсивность увеличивается. Энергия водородной связи лежит в интервале от 2,3 ккал/моль для N—H...O-связей до 7,0 ккал/моль для связей с фтористым водородом F—H...F.

В рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS-спектроскопия) рентгеновское излучение возбуждает электроны внутренней оболочки атома кислорода и способствует их переходу в незаполненные верхние электронные уровни [36]. Вероятность переходов электронов и особенности контура поглощения зависят от молекулярного окружения. Это позволяет, варьируя энергию рентгеновского излучения, изучать распределение связей $HOH...OH_2$ по длинам связей и углам со стороны ковалентно связанного атома водорода в молекуле. Спектр EXAFS вблизи атома кислорода также чувствителен к водородной связи. Данный метод используется, чтобы получить информацию о молекулярной структуре воды в первой координационной сфере. Поскольку время возбуждения электронов гораздо меньше времени колебательных движений в жидкости, рентгеновское зондирование электронной структуры дает информацию об изменении мгновенных конфигураций структуры воды.

Дифракционные методы (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов) в жидкой воде позволяют рассчитать функцию радиального распределения плотности (O или H) и вероятность обнаружения молекул воды на расстоянии r от некоторой произвольно выбранной молекулы воды [37]. Это дает возможность детектировать неоднородности в воде посредством построения функции радиального распределения, т. е. расстояния между атомами кислорода, водорода и кислорода-водорода в молекуле H_2O и ее ближайшими соседями. Так, распределение расстояний между атомами кислорода при температуре, близкой к комнатной, дает три основных максимума при 0,28, 0,45 и 0,67 нм. Первый максимум соответствует расстоянию до ближайших соседей, и его значение примерно равно длине водородной связи. Второй максимум близок к средней длине ребра тетраэдра, поскольку молекулы воды в кристаллической структуре льда I_h располагаются по вершинам тетраэдра, описанного вокруг центральной молекулы. Третий максимум, выраженный очень слабо, соответствует расстоянию до третьих и более далеких соседних молекул H_2O по водородной сетке. В 1970 г. И. С. Андрианов и И. З. Фишер вычислили расстояния вплоть до восьмой соседней молекулы H_2O, при этом до пятой соседней молекулы H_2O оно оказалось равным 0,3 нм, а до шестой — 0,31 нм. Это позволяет сделать выводы о геометрии водородных связей и дальнем окружении молекул H_2O.

Другой метод исследования структуры — нейтронная дифракция — осуществляется аналогично рентгеновской дифракции. Однако из-за того, что длины нейтронного рассеяния различаются у разных атомов незначительно, этот метод лимитируется в случае изоморфного замещения атомов водорода в молекуле воды на дейтерий (^{2}H). На практике обычно работают с кристаллом, у которого молекулярная структура уже приблизительно установлена другими методами. Затем для этого кристалла измеряют интенсивности нейтронной дифракции. По этим результатам проводят преобразование Фурье, в ходе которого используют измеренные нейтронные интенсивности и фазы, вычисляемые с учетом не водородных атомов, т. е. атомов кислорода, положение которых в модели структуры известно. Затем на полученной Фурье-карте атомы водорода и дейтерия представляются с гораздо бóльшими атомными весами, чем на карте

электронной плотности, так как вклад этих атомов в нейтронное рассеяние очень большой. По полученной карте плотности определяются положения атомов водорода ^1H (отрицательная плотность) и дейтерия ^2H (положительная плотность). Разновидность метода состоит в том, что кристалл из обычной протонированной воды перед измерениями выдерживают в тяжелой воде (^2H_2O). В этом случае нейтронная дифракция не только позволяет установить места локализации атомов водорода, но также выявить те из них, которые способны обмениваться на дейтерий, что особенно важно при изучении изотопного (^1H—^2H)-обмена. Подобная информация в некоторых случаях помогает подтвердить правильность установленной структуры воды.

Кластеры, состоящие из молекул тяжелой воды (^2H_2O), более прочны и устойчивы из-за изотопных эффектов дейтерия, обусловленных увеличением молекулярной массы ^2H_2O (20,028 г/моль) на 10 % по сравнению с H_2O (18,015 г/моль). Разница в молекулярных массах ^2H_2O и H_2O приводит к существенным различиям в физических и химических свойствах тяжелой воды. Тяжелая вода кипит при 101,44 °С, замерзает при 3,82 °С, имеет плотность при 20 °С 1,10539 г/см^3, причем максимум плотности приходится не на 3,98 °С, как у обычной воды, а на 11,2 °С (1,106 г/см^3). Кристаллы ^2H_2O имеют такую же структуру, как и обычный лед; различие в размерах элементарной ячейки очень мало (0,1 %). Но они более тяжелые (0,982 г/см^3 при 0 °С по сравнению с 0,917 г/см^3 для обычного льда). Тяжелая вода слабее ионизирована, чем H_2O. Константа ионизации ^2H_2O при 298,15 К $\lg K_H = 14{,}71$. Значения константы ионизации ($\lg K_H = 78{,}06$ при 298,15 К), дипольного момента ($6{,}24 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) и диамагнитной проницаемости (при 293,15 К — $1{,}295 \cdot 10^{-5}$ Кл · м) у ^2H_2O и H_2O почти не различаются. Подвижность ионов $^2H_3O^+$ на 28,5 % ниже H_3O^+, а O^2H^- — на 39,8 % ниже OH^-. Все эти эффекты приводят к тому, что связи, сформированные атомами дейтерия, различаются по прочности и энергии от аналогичных водородных связей, образованных с участием водорода (дейтериевые связи несколько прочнее водородных связей). В целом, изотопные эффекты стабилизируют водородные связи с дейтерием, что приводит к несколько большей устойчивости ассоциатов, образованных из молекул ^2H_2O [38].

В результате экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов был измерен важнейший параметр — коэффициент самодиффузии воды при различных давлениях и температурах. Чтобы судить о коэффициенте самодиффузии по квазиупругому рассеянию нейтронов, необходимо знать характер движения молекул. Если они движутся в соответствии с моделью Я. И. Френкеля, тогда время "оседлой" жизни (время между прыжками) молекулы воды составляет 3,2 пс. Новейшие методы фемтосекундной лазерной спектроскопии позволили оценить время жизни разорванной водородной связи: протону требуется 200 фс для того, чтобы найти себе партнера. Изучить детали строения ассоциативных элементов молекул H_2O можно, учитывая все изученные параметры с помощью компьютерного моделирования или численного эксперимента. Для этого в заданном пространстве выбирается случайный ансамбль из N молекул воды, и выбираются оптимальные параметры — энергия межатомных взаимодействий, длина связей, расположение атомов и молекул и др., наиболее согласующиеся с дифракционными данными. Полученные таким образом данные затем экстраполируются в реальную структуру воды и используются при расчете термодинамических параметров. Данные, полученные с помощью ЭВМ, свидетельствуют, что характер теплового движения молекул в жидкости соответствует в общих чертах теории Я. И. Френкеля о колебании отдельных молекул воды около центров равновесия, с редкими перескоками в новые положения.

Заключение

Полученные за последние годы научные данные свидетельствуют о том, что вода — сложная динамическая ассоциативная система, состоящая из десятков, сотен и, возможно, даже тысяч отдельных молекул, находящихся в состоянии динамического равновесия. Уже сейчас научно доказано существование в воде ассоциативных структур — нанокластеров общей формулы $(H_2O)_n$, где $n = 3, ..., 50$. Существующие структурные модели, хотя и объясняют многие аномальные свойства воды и хорошо согласуются с экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов на поверхности водных кристаллов и жидкой воды, Рамановского, комптоновского рассеяния и EXAFS-спектроскопии, труднее всего они согласуются с динамическими свойствами воды — текучестью, вязкостью и малыми временами релаксации, которые измеряются пикосекундами.

Список литературы

1. **Эйзенберг Л., Кауцман В.** Строение и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 431 с.
2. **Pauling L.** (ed.) The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. New York: Cornell University Press, 1960. 644 p.
3. **Хобза П., Заградник Р.** Межмолекулярные комплексы: Роль Ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. М.: Наука, 1989. 376 с.
4. **Бернал Дж., Фаулер Р.** Структура воды и ионных растворов // Успехи физических наук. 1934. Т. 14(5). С. 587—644.
5. **Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.** Водородная связь: Пер. с англ. М.: Наука, 1964. 462 с.
6. **Петрянов И. В.** Самое необыкновенное вещество в мире. М.: Педагогика, 1981. 95 с.
7. **Antonov A., Galabova T.** Reports from the 6th Nat. Conference of Biomedical Physics and Engineering. Sofia, 1992. 67 p.

8. **Ignatov I., Mosin O. V.** Isotopic Composition of Water and its Temperature in Modeling of Primordial Hydrosphere Experiments // Science Review. 2013. N 1. P. 17—27.
9. **Губин С. П.** Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 264 с.
10. **Антонченко В. Я., Давыдов Н. С., Ильин В. В.** Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 667 с.
11. **Мосин О. В., Игнатов И.** Загадки ледяных кристаллов // Сознание и физическая реальность. 2013. Т. 17, № 5. С. 21—31.
12. **Bai J., Wang .J., Zeug C.** Multiwalled Ice Helixes and Ice Nanotubes // Proc. Natl. Acad. Sci. 2006. Vol. 3. P. 104—117.
13. **Michaelides A., Morgenstern K.** Ice Nanoclusters at Hydrophobic Metal Surfaces // Nat. Mat. 2007. Vol. 6. P. 597—599.
14. **Timothy S., Zwier S.** Chemistry: the Structure of Protonated Water Clusters // Science. 2004. Vol. 304(5674). P. 1119—1120.
15. **Pople J. A.** Molecular Association in Liquids: A Theory of the Structure of Water // Proceedings of the Royal Society. 1951. Vol. 205. P. 1081—1089.
16. **Немухин А. В.** Многообразие кластеров // Российский химический журнал. 1996. Т. 40(2). С. 48—56.
17. **Самойлов О. Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
18. **Henry S., Frank S., Wen-Yang Wen.** Ion-solvent interaction. Structural Aspects of lon-solvent Interaction in Aqueous Solutions: a Suggested Picture of Water Structure // Discuss. Faraday Soc. 1957. Vol. 24. P. 133—140.
19. **Domrachev G. A., Selivanovsky D. A.** The Role of Sound and Liquid Water as Dynamically Unstable Polymer System in Abiogenous Production of Oxygen and the Origin of Life on the Earth. Preprint N 1'90. Gorky: Inst. of Organometallic Chem. of the USSR Acad. Sci., 1990. 20 p.
20. **Antonov A.** Research of the Nonequilibrium Processes in the Area in Allocated Systems. Thesis for Awarding of the Degree "Doctor of Physical Sciences". Sofia: Blagoevgrad, 2005. P. 1—255.
21. **Luck W., Schiöberg D., Ulrich S.** Infared Investigation of Water Structure in Desalination Membranes // J. Chem. Soc.. Faradav Trans. 1980. Vol. 2, N 76. P. 136—147.
22. **Saykally R.** Unified Description of Temperature-Dependent Hydrogen Bond Rearrangements in Liquid Water // PNAS. 2005. Vol. 102, N 40. P. 14171—14174.
23. **Sykes M.** Simulations of RNA Base Pairs in a Nanodropler Reveal Solvation-Dependent Stability // PNAS. 2007. Vol. 104, N 30. P. 12336—12340.
24. **Loboda O., Goncharuk V.** Theoretical study on icosahedral water clusters // Chemical Physics Letters. 2010. Vol. 484(4—6). P. 144—147.
25. **Tokmachev A. M., Tchougreeff A. L., Dronskowski R.** Hydrogen-Bond Networks in Water Clusters $(H_2O)_{20}$: An Exhaustive Quantum-Chemical // European Journal of Chemical Physics And Physical Chemistry. 2010. Vol. 11(2). P. 384—388.
26. **Christie R. A., Jordan K. D.** Monte Carlo Simulations of the Finite Temperature Properties of $(H_2O)_6$ // Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years, A Volume of Technical and Historical Perspectives / Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. Scuseria. New York: Theochem, 2005. P. 995—1006.
27. **Choi T. N., Jordan K. D.** Application of the SCC-DFTB Method to $H^+(H_2O)_6$, $H^+(H_2O)_{21}$, and $H^+(H_2O)_{22}$ // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114. P. 6932—6936.
28. **Зенин С. В., Тяглов Б. В.** Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды // Журнал физической химии. 1994. Т. 68(4). С. 636—641.
29. **Keutsch F., Saykally R.** Water Clusters: Untangling the Mysteries of the Liquid, One Molecule at a Time // PNAS. 2011. Vol. 98(19).
30. **Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A. D., Gadre S. R.** Structure and Stability of Water Clusters $(H_2O)_n$, n = 8—20: An Ab Initio Investigation // J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105. P. 10525—10537.
31. **Cui J., Liu H., Jordan K. D.** Theoretical Characterization of the $(H_2O)_{21}$ Cluster: Application of an n-body Decomposition Procedure // J. Phys. Chem. 2006. Vol. 110. P. 18872—18878.
32. **Зенин С. В.** Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем. Дис. ... д-ра биол. наук. М., Государственный научный Центр "Институт медико-биологических проблем" (ГНЦ "ИМБП"), 1999. 207 с.
33. **Chaplin M.** The Water Molecule, Liquid Water, Hydrogen Bonds and Water Networks // Water The Forgotten Biological Molecule / D. Le Bihan and H. Fukuyama (eds.), Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2011. P. 3—19.
34. **Мосин О. В., Игнатов И.** Структура воды и физическая реальность // Сознание и физическая реальность. 2011. Т. 10(1). С. 32—48.
35. **Ignatov I.** Energy Biomedicine, Structure of Water. Sofia, Moscow, Munich: Gea-Libris, ICH, 2005. P. 24—48.
36. **Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U.** The structure of the first coordination shell in liquid water // Science. 2004. Vol. 304. P. 995—999.
37. **Tokushima T., Harada Y., Takahashi O.** High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 460. P. 387—400.
38. **Мосин О. В., Игнатов И.** Структура воды // Химия. 2013. № 1. С. 12—32.

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 *Е. В. Комиссарова*

Сдано в набор 19.01.2014. Подписано в печать 24.02.2014. Формат 60×88 1/8. Заказ МС314.
Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз».
Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1.