TAIO- & MIKPOCICIEMIAA

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,

в систему Российского индекса научного цитирования и реферируется в базе данных INSPEC

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 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) Агеев О. А., д.т.н., проф. 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. 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. Панич А. Е., 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. Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф. Отв. секретарь Лысенко А. В. Релакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В.

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

нанотехнологии и зондовая микроскопия

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Гончаренко Б. Г., Жуков А. А., Зорин С. М., Козлов В. В., Корпухин А. С., Салов В. Д. Моделирование конструкции и способ изготовления 3D MEMS-структур тепловых приемников инфракрасного излучения . . 10

Михайлов Ю. А. Влияние геометрии мембраны на нелинейность выходной характеристики кремниевых тензопреобразователей давления . . . 32

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Спирин В. Г. Выбор материалов монтажной структуры микросборки . . . 41

элементы мнст

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 2013 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", 2015

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

Journal of NANOand MICROSYSTEM TECHNIQUE NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEHNIKA

ISSN 1813-8586

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

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. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), 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. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), 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.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

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

Our:

Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

To subscribe, please contact with:

JSC "MK-Periodica": Tel: +7 (495) 672-7012 Fax: +7 (495) 306-3757 E-mail: import@periodicals.ru The Journal is included in the list of the Higher Attestation Commission of the Russian Federation, in the Russian system of science citation index and INSPEC data base

Published since November 1999

CONTENT

Nº 8

(181)

2015

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Goncharenko B. G., Zhukov A. A., Zorin S. M., Kozlov V. V., Korpukhin A. S., Salov V. D. Design Modeling and Manufacture of 3D MEMS Structures for Thermal Detectors 13

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 536.36

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: bulyar2954@mail.ru, ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет, А. С. Басаев, канд. физ.-мат. наук, зам. директора, А. А. Павлов, канд. техн. наук, нач. отдела, e-mail: tc@tcen.ru, Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН — НПК "Технологический центр", Москва

ТЕРМОДИНАМИКА ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Поступила в редакцию 19.05.2015

Одним из важных инструментов управления электронными свойствами углеродных нанотрубок после завершения процессов их роста является адсорбция атомов и молекул из внешней среды. Для глубокого понимания этого явления авторы строят термодинамическую модель физической адсорбции нанотрубками. Данная модель опирается на минимизацию свободной энергии Гиббса системы, состоящей из двух подсистем, одна из которых относится к газовой фазе, а вторая — к конденсированной. В результате расчетов определена связь условий проведения процессов и параметров адсорбантов с числом адсорбированных молекул.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, адсорбция, изотермы адсорбции, свободная энергия Гиббса, парциальные потенциалы Гиббса

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными прочностными, электрическими и оптическими свойствами [1, 2]. Поэтому они привлекают исследователей и разработчиков современных электронных приборов [1, 3]. Разветвленная удельная поверхность УНТ, достигающая сотен квадратных метров на грамм, определяет их высокую сорбционную способность [3, 4]. Обратим внимание еще раз на тот факт, что УНТ возникает в результате сворачивания графеновой плоскости. Поэтому в нанотрубке все атомы расположены на поверхности и находятся в контакте с внешней средой, в том числе и в многостенной трубке, так как молекулы и атомы вещества могут проникать между стенками отдельных нанотрубок. Поэтому нанотрубки имеют много неэквивалентных мест адсорбции. Более того, адсорбция, будь то физическая или химическая, как и легирование, изменяет электронные состояния нанотрубки [1].

Адсорбция — это явление, которое происходит на границах двухфазных систем. В результате этого явления поверхность конденсированной среды обогащается молекулами, находящимися в газовой фазе. Адсорбатом называют вещество, молекулы которого адсорбируются на поверхности конденсированной среды, а адсорбентом — вещество, которое адсорбирует молекулы из газовой фазы. Различают физическую и химическую адсорбцию.

Четкую границу между двумя видами адсорбции — хемосорбцией и физической адсорбцией провести не всегда просто. Например, в большинстве случаев адсорбция водорода на УНТ демонстрирует энергии, промежуточные между типичными для физической и химической адсорбции. Поэтому в данном случае применить энергетический критерий для разделения этих механизмов затруднительно. Обычно под физической адсорбцией понимают взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, при котором не происходит разрушения существующих и образования новых химических связей, при этом взаимодействие осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса. Напротив, для хемосорбции характерно образование новых ковалентных или ионных связей, их диссоциативный характер, перенос заряда между адсорбатом и адсорбентом. Природа сил взаимодействия диктует особенности физической адсорбции: адсорбированные частицы стабильно взаимодействуют с нанотрубкой, как правило, при низких температурах, менее 100 К; энергия адсорбции — десятые и сотые доли электронвольта; обмена зарядами между адсорбатом и адсорбентом не происходит. Однако при этом может достаточно сильно изменяться электронная

структура нанотрубки. Например, в результате физической адсорбции кислорода в углеродной нанотрубке появляются акцепторные состояния [3, 4] и происходит изменение ее электронных свойств. Понимание процессов адсорбции позволяет управлять изменением этих свойств. В связи с этим в данной работе построена термодинамическая модель адсорбции, определяются условия и параметры процессов физической адсорбции, способные изменить электронные состояния УНТ.

Термодинамическая модель адсорбции углеродными нанотрубками

Термодинамическая модель адсорбции УНТ представлена в работах С. В. Булярского и А. С. Басаева [5, 6]. Модель рассматривает ситуацию, когда в окружающей УНТ среде находится адсорбат α-типа. Он может существовать в молекулярной или атомарной форме (которую будем называть частицами). Вне зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся частицы, среда при заданных условиях может удерживать определенное их количество. В газовой фазе это соответствует началу конденсации, а в растворе — насыщению. Предельное число частиц, которые могут находиться во внешней среде, назовем числом мест N^{α} . Реальное число частиц в газовой фазе меньше и составляет N^{α}_{α} . Здесь и при дальнейшем изложении в общем случае верхний индекс показывает, какое место занимает частица, а нижний — тип этих частиц. В конкретной статье речь будет идти о взаимодействии частиц газовой фазы с нанотрубками, которые представляют конденсированную фазу. Поэтому верхний индекс "α" относится к газовой фазе, а верхний индекс "β" — к конденсированной среде. Исходя из такой системы обо-значений следует, что N_{α}^{α} — это число частиц типа α , находящихся в газовой фазе, а N_{α}^{β} — число частиц типа α, которые адсорбированы на места нанотрубок типа β. Заметим, что таких мест у нанотрубки может быть несколько: на внешней и внутренней поверхностях трубки, в пространстве между трубками, которые собрались в пучок и т. д. Эти места не являются эквивалентными, и при построении теории данное обстоятельство будет учитываться.

В среде идеального газа концентрацию частиц можно выразить через давления:

$$N^{\alpha} = p_{s}^{\alpha} / kT, \quad N_{\alpha}^{\alpha} = p^{\alpha} / kT, \tag{1}$$

где p^{α} — парциальное давление адсорбата α -типа, а p_s^{α} — парциальное давление его насыщенного пара; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Получается, что формально газовую фазу можно разбить на малые объемы, каждый из которых может удержать только одну молекулу газа. Появление второй молекулы вызывает процесс конденсации избыточных частиц. Такой подход был назван ячеистой моделью газа [7—9]. В результате адсорбции происходит захват частиц адсорбата на некоторые места адсорбирующей поверхности, расположенные над химической связью, в других характерных местах вне и внутри нанотрубки. Конкретное расположение молекул адсорбата устанавливается методами квантовой механики. В дальнейшем различие природы мест адсорбции учитывается тем, что индекс β пробегает ряд значений, число которых равно числу различных расположений атомов адсорбата. Число этих мест каждого типа равно N^{β} . Статистическая вероятность этого процесса будет рассмотрена ниже. Число захваченных частиц адсорбата на эти места N^{β}_{α} . Такое обозначение говорит о том, что молекула или атом вещества " α " занимает место типа " β ".

Эти процессы происходят с некоторой вероятностью, которая в условиях термодинамического равновесия роли не играет, однако определяет кинетику процессов. Закрепление адсорбата на определенном месте сопровождается изменением свободной энергии на величину, равную парциальной свободной энергии Гиббса.

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [7—9], предполагает, что в системе существует равновесие: выравниваются температура и давление и все кинетические процессы становятся стационарными. В этом случае при постоянной температуре и давлении должна быть минимальна свободная энергия Гиббса

$$G = H - TS, \tag{2}$$

где *H* — энтальпия, а *S* — энтропия всей системы в целом.

В целом система является замкнутой. Она ограничивается объемом реактора, в котором установилось термодинамическое равновесие, а следовательно, в нем наблюдается постоянная температура и давление. Термодинамическая система состоит из двух подсистем, которые описывают газовую и конденсированные фазы. Эти фазы обмениваются частицами, в результате чего устанавливается термодинамическое равновесие. В этом случае обе подсистемы становятся квазизамкнутыми, и к ним можно применять все законы термодинамики. Представим свободную энергию Гиббса системы в виде суммы энергий этих двух подсистем:

$$G = G^{g}(N_{\alpha}) + G^{S}(N_{\alpha}), \qquad (3)$$

где G^g — свободная энергия газовой фазы; N_{α} — суммарное число частиц сорта α как в газовой, так и в конденсированной фазах; G^S — свободная энергия системы, состоящей из нанотрубок с адсорбированными на них путем физической адсорбции атомов и молекул.

Законы сохранения числа мест

При решении задачи важную роль играют законы сохранения числа мест, числа частиц и заряда. Они играют роль условий, которым должен удовлетворять результат, полученный при поиске минимума свободной энергии (1). Процессы размещения двух "независимых" частиц адсорбата на УНТ на самом деле независимыми не являются. Взаимная обусловленность концентраций устанавливается посредством законов сохранения, приведенных ниже.

Законы сохранения мест можно записывать как для газовой, так и для конденсированной фаз. Число этих законов равно числу типов различных мест, которых имеют нанотрубка и газовая фаза, с которой она контактирует. Для газовой фазы число типов мест совпадает с числом сортов атомов и молекул, которые адсорбируются. Каждый закон сохранения содержит все структурные единицы, занимающие места данного типа, например α . Эти законы имеют вид

$$\varphi^{\alpha} = \lambda^{\alpha} (N^{\alpha} - N^{\alpha}_{\alpha} - N^{\alpha}_{0}), \qquad (4)$$

где N_0^{α} — число мест в газовой фазе, которые остались свободными; λ^{α} — неопределенный множитель Лагранжа, смысл которого будет выяснен ниже.

Для конденсированной фазы законы сохранения имеют аналогичный вид. Их число соответствует числу мест адсорбции:

$$\varphi^{\beta} = \lambda^{\beta} \left(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} - N^{\beta}_{0} \right), \tag{5}$$

где N_0^{β} — число мест адсорбции, которые остались свободными; λ^{β} — неопределенный множитель Лагранжа.

Знак суммирования указывает на то, что на одно и то же место могут адсорбироваться различные молекулы. Индекс " α " пробегает все возможные параметры по числу разнообразных молекул, участвующих в адсорбции на данные места.

Законы сохранения числа частиц

Число таких законов равно числу сортов частиц типа " α ", которые адсорбируются. Баланс устанавливается по нижнему индексу, а само уравнение имеет вид

$$\varphi_{\alpha} = \lambda_{\alpha} (N_{\alpha} - N_{\alpha}^{\beta} - N_{\alpha}^{\alpha}).$$
 (6)

Индекс " β " пробегает все возможные значения, соответствующие числу сортов мест, на которые происходит физическая адсорбция; λ_{α} — неопределенный множитель Лагранжа.

Свободная энергия системы

Рассмотрим подсистему, соответствующую газовой фазе. Каждому сорту молекул можно приписать определенный парциальный термодинамический потенциал, который зависит от способа появления молекулы в системе. Во-первых, некоторое число молекул может быть введено в систему до того, как установилось химическое равновесие. Работа по переходу молекулы из внешней по отношению к реактору среды равна химическому потенциалу данного типа молекул. Во-вторых, адсорбаты могли появиться в результате пиролиза другого вещества, тогда необходимо принять во внимание свободную энергию пиролиза молекул. Оба случая можно учесть путем введения парциального потенциала молекулы в газовой фазе — g_{α}^{α} . Тогда свободную энергию данной подсистемы можно записать в виде

$$G(N_{\alpha}^{\alpha}) = g_{\alpha}^{\alpha} N_{\alpha}^{\alpha} - kT \ln W^{g}, \qquad (7)$$

где W^g — термодинамическая вероятность подсистемы, связанной с газовой фазой. Данная вероятность равна числу возможных размещений адсорбатов по местам этой фазы:

$$W^{g} = \prod_{\alpha} \frac{N^{\alpha}!}{N^{\alpha}_{\alpha}! (N^{\alpha} - N^{\alpha}_{\alpha})!}.$$
(8)

Аналогичные соотношения можно записать для подсистемы конденсированной фазы:

$$G(N_{\alpha}^{\beta}) = g_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} - kT \ln W^{S}, \qquad (9)$$

где W^S — термодинамическая вероятность подсистемы, связанной с конденсированной фазой. Она определяется выражением

$$W^g = \prod_{\alpha} \frac{N^{\beta}!}{N_{\alpha}^{\beta}! (N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta})!} \,. \tag{10}$$

Минимизацию будем проводить методом неопределенных множителей Лагранжа. Функционал для этой операции получаем путем суммирования свободных энергий подсистем (7) и (9) с условиями (4)—(6):

$$\Phi = g^{\beta}_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} + g^{\alpha}_{\alpha} N^{\alpha}_{\alpha} - kT \ln(W^{g}W^{S}) + \phi^{\alpha} + \phi^{\beta} + \phi_{\alpha} = 0.$$
(11)

Применив для замены факториалов формулу Стирлинга, получаем:

$$\Phi = g_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} + g_{\alpha}^{\alpha} N_{\alpha}^{\alpha} - kT \Biggl\{ \sum_{\alpha} [N^{\alpha} \ln N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha} \ln N_{\alpha}^{\alpha} - (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha}) \ln (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha})] + \sum_{\beta} [N^{\beta} \ln N_{\alpha}^{\beta} - (N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta}) \ln (N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta})] \Biggr\} + \lambda^{\alpha} (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha} - N_{0}^{\alpha}) + \lambda^{\beta} \Bigl(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N_{\alpha}^{\beta} - N_{0}^{\beta} \Bigr) + \lambda_{\alpha} (N_{\alpha} - N_{\alpha}^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta}) = 0.$$
(12)

Возьмем производные от функционала (12) по числу мест (N^{α} и N^{β}), приравняем их нулю. В результате получим систему уравнений для неопределенных множителей Лагранжа (λ^{α} и λ^{β}):

$$\lambda^{\alpha} = kT \Big[\ln N^{\alpha} - \ln \Big(N^{\alpha} - \sum_{\alpha} N^{\alpha}_{\alpha} \Big) \Big]; \qquad (13)$$

$$\lambda^{\beta} = kT \left[\ln N^{\beta} - \ln \left(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} \right) \right].$$
(14)

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2015 —

5

Производная от функционала по числу частиц имеет смысл химического потенциала (μ_{α}) [9]. Дифференцируя (12) по числу частиц, получаем:

$$\lambda_{\alpha} = \mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{0} + kT\ln(a_{\alpha}), \qquad (15)$$

где μ_{α}^{0} — стандартный химический потенциал элемента α ; a_{α} — активность этого элемента в газовой фазе.

Проводя дальнейшую минимизацию функционала (12), вычисляем выражения для числа молекул адсорбата в газовой фазе и адсорбированных на химических связях нанотрубки:

$$N_{\alpha}^{\alpha} = a_{\alpha} N^{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\alpha} - \mu_{\alpha}^{0}}{kT}\right), \qquad (16)$$

$$N_{\alpha}^{\beta} = a_{\alpha} N^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - \mu_{\alpha}^{0}}{kT}\right).$$
(17)

Видим, что концентрация адсорбированных молекул пропорциональна активности компонента в газовой фазе, зависит от температуры и свойств адсорбата, которые определяются его парциальными свободными энергиями — адсорбции и возникновения в газовой фазе.

Формулы (16) и (17) позволяют получить некоторые полезные соотношения, во-первых, коэффициент распределения молекул адсорбата между газовой и конденсированной фазами:

$$\frac{N_{\alpha}^{\beta}}{N_{\alpha}^{\alpha}} = \frac{N^{\beta}}{N^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right) = kT \frac{N^{\beta}}{p_{s}^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right).$$
(18)

Во второй части формулы (18) применялась формула Клайперона (1). Из (18) следует, что коэффициент распределения определяется давлением паров насыщения элемента в газовой фазе, числом мест адсорбции и парциальными свободными энергиями адсорбции и возникновения элемента в газовой фазе. Во-вторых, формулы (16) и (17) либо непосредственно (18), с учетом (1) позволяют получить изотерму адсорбции:

$$C_{\alpha}^{\beta} = \frac{N_{\alpha}^{\beta}}{N^{\beta}} = p^{\alpha} K_{\alpha}^{\beta}, \qquad (19)$$

где C_{α}^{β} — концентрация адсорбата на определен-

ных местах УНТ, а
$$K_{\alpha}^{\beta} = \frac{1}{p_{s}^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right) -$$
кон-

станта равновесия.

Таким образом, изучение изотерм адсорбции позволяет оценить разность свободных парциальных энергий. Заметим, что в случае, когда адсорбат вводится в реактор, а не образуется в нем, парциальная свободная энергия адсорбата в газовой фазе равна его химическому потенциалу. Тогда свободную энергию адсорбции можно определить как $C_{\alpha}^{\beta} = g_{\alpha}^{\beta} - \mu_{\alpha}$, при этом формула (17) принимает простой и привычный вид:

$$N_{\alpha}^{\beta} = N^{\beta} \exp\left(-\frac{G_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right).$$
 (20)

Однако при такой записи в явном виде не видна связь адсорбции с условиями в газовой фазе, в частности, зависимость от активности адсорбата в ней. Проведенный термодинамический анализ позволяет вычислить параметры процесса адсорбции по экспериментальным изотермам и выявить факторы, определяющие его количественные показатели.

Заключение

В работе построена термодинамическая модель физической адсорбции, которая может в общем случае быть использована для любого вещества, однако, в первую очередь, авторы статьи ориентировались на углеродные нанотрубки. Модель опирается на минимизацию свободной энергии Гиббса системы, состоящей из двух подсистем, одна из которых относится к газовой фазе, а вторая к конденсированной. Расчеты продемонстрировали связь условий проведения процессов и параметров адсорбатов с числом адсорбированных молекул. Полученные выражения для концентрации адсорбированных частиц в зависимости от активности адсорбата в газовой фазе, температуры и парциального давления адсорбата в реакторе можно использовать как для нанотрубок, так и для графена и аморфного углерода.

На основе разработанной термодинамической модели можно определить парциальные потенциалы свободной энергии Гиббса, которые отвечают за адсорбцию частиц.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 484 с.

2. **Ijima S.** Helical microtubules of graphite carbon // Nature. 1991. Vol. 354. P. 6348–6353.

3. Tchernatinsky A., Nagabhinrava B., Desai S. Adsorption oxygen molecules on individual Carbon single-walled nanotubes. URL: http:// arXiv: cond-mat/0502012, (2005). 8 c.

4. Ulbricht A., Moos G., Hertel T. Physadsorption of molecular oxygen on single-walled Carbon nanotubes bundles and graphite URL: http// arXiv: cond-mat/0204525, 2005. 10 c.

5. Булярский С. В., Басаев А. С. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками // ЖЭТФ. 2009. Т. 135, № 4. С. 788—799.

6. Булярский С. В., Басаев А. С. Адсорбция углеродными нанотрубками // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 12 (116). С. 16—55.

7. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. Thermodynamically evaluation of point defect density and impurity solubility in component semiconductor // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. Vol. 141. P. K7–K10.

8. **Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P.** Thermodynamics of defect interaction in compound semiconducters // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. Vol. 146. P. 439–444.

9. Булярский С. В., Фистуль В. В. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит, 1997. 351 с.

S. V. Bulyarsky, D. Sc, Professor, Head of Laboratory, Ulyanovsk State University, bulyar2954@mail.ru,

A. S. Basayev, Ph. D., Deputy Director, Technological Center, Moscow,

A. A. Pavlov, Ph. D., Head of Department, tc@tcen.ru,

Institute of Nanotechnologies for Microelectronics, RAS

Thermodynamics of the Physical Adsorption of Molecules by Carbon Nanotubes

An important tool for control of the electronic properties of carbon nanotubes is adsorption of atoms and molecules from the environment after termination of their growth. For a better understanding of this phenomenon the authors of the article built a thermodynamic model of a physical adsorption by the carbon nanotubes. The given model is based on minimization of the Gibbs free energy of a system consisting of two subsystems, one of which relates to the gas phase and the other — to the condensed one. The minimization procedure is carried out by undefined Lagrange multipliers. Calculations demonstrated a relation of the process conditions and the parameters of the adsorbates to the number of the adsorbed molecules. The authors derived an expression for concentration of the adsorbed species, depending on the potency of the adsorbate in the gas phase, the temperature and the partial pressure of the adsorbate in a reactor. They also offered an expression for the adsorption isotherms and a thermodynamic model for determination of the partial potentials of Gibbs free energy, which are responsible for adsorption of the particles. Calculations were performed using an experimental isotherm. The authors also identified the factors, which determine the quantitative adsorption processes.

Keywords: carbon nanotubes, adsorption isotherms, Gibbs free energy, partial Gibbs potential

Introduction

The carbon nanotubes (CNTs) possess the unique mechanical strength, electrical and optical properties [1, 2] and attract researchers and developers of electronic devices [1, 3]. The branched surface area of CNT, reaching hundreds of square meters per gram, determines their high sorption capacity [3, 4]. Let's pay attention once again on the fact that a CNT is the result of folding of the graphene plane. Therefore, all atoms in the nanotube including a multiwall nanotube are located on the surface and are in contact with the external environment, since the molecules and atoms of the substance can penetrate between the walls of the individual CNTs. Therefore, the nanotubes have many non-equivalent adsorption sites. Moreover, the physical or chemical adsorption and doping alter the electronic states of nanotubes [1].

The adsorption occurs on the boundary of the two-phase systems. As a result, the surface of the condensed medium becomes enriched with molecules in the gas phase. An adsorbate is a substance whose molecules becomes adsorbed on the surface of the condensed medium and an adsorbent is a material adsorbing molecules from the gas phase. There are physical and chemical adsorption.

Is not easy to draw a clear distinction between the two types of adsorption — chemisorption and physical adsorption. In most cases, the adsorption of hydrogen on the CNT demonstrates the energies intermediate between the typical for physical and chemical adsorption. Therefore, in this case it is difficult to apply the energy criterion for separation of these mechanisms. Usually, the physical adsorption means the interaction between an adsorbate and an adsorbent in which there is no destruction of existing and formation of chemical bonds, since the interaction is carried out by means of van der Waals forces. In contrast, the chemisorption is characterized by formation of the covalent or ionic bonds, their dissociative character, charge transfer between an adsorbate and an adsorbent. The nature of interaction dictates the features of the physical adsorption: the adsorbed particles stably interact with the nanotube usually at temperatures less than 100 K; adsorption energy – tenths and hundredths of an electronvolt; there is no charge exchange between an adsorbate and an adsorbent. However, the electronic structure of a nanotube can vary quite strongly. For example, the acceptor states appear in a CNT as a result of physical adsorption of oxygen [3, 4], and a change in the electronic properties occur. Understanding of the adsorption allows you to manage the changes of these properties. In this paper, a thermodynamic model of adsorption is created, the conditions and parameters of the physical adsorption are defined, which can alter the electronic states of a nanotube.

Thermodynamic model of adsorption of carbon nanotubes

The thermodynamic model of adsorption of CNT is presented in [5, 6]. The model considers a situation where α -adsorbate is in the surrounding environment of CNT. It can exist in molecular or atomic form, which we will call the particles. Regardless to the aggregate state of particles, the medium under specified conditions can hold a certain number of them. In the gas phase, it corresponds to the beginning of condensation and in a solution – to a saturation. The limiting number of particles that may be in the external environment, we will name the number of sites N^{α} . The actual number of particles in the gas phase and is less and counts N^{α}_{α} . In a general case, the upper index indicates the place of the particle, and the bottom - its type. In this article we will talk about the interaction of particles of the gas phase with the nanotubes, which represent the condensed phase. Therefore, the superscript " α " refers to the gas phase, and the superscript " β " — to the condensed medium. Proceeding from this notation, it follows that N_{α}^{α} — the number of α -particles in the gas phase, and N_{α}^{β} — the number of α -particles, which are adsorbed to the fields of CNT of β -type. It should be noted, that a nanotube may have several these sites: on the outer and inner surfaces, in the space between the tubes, which are gathered into a bunch, etc. These sites are not equivalent, and this fact will be taken into account in the construction of the theory.

In an ideal gas, the particles' concentration can be expressed in the terms of pressure:

$$N^{\alpha} = p_s^{\alpha} / kT, \quad N_{\alpha}^{\alpha} = p^{\alpha} / kT, \tag{1}$$

wherein p^{α} — the partial pressure of the α -type adsorbate, and p_s^{α} — the partial pressure of its saturated vapor; k — the Boltzmann constant; T — the absolute temperature.

It turns out that the gas phase can be formally divided into the small volumes, each of which will hold only one gas molecule. The occurrence of a second molecule causes condensation of excess particles. This approach is called the mesh model of gas [7-9].

As a result of the adsorption, the adsorbate particles are captured at some sites of absorbent surfaces, placed above the chemical bond, in other specific locations inside and outside of the CNT. The specific arrangement of the molecules of the adsorbate is established by the quantum mechanics. In the future, the difference in nature of the adsorption sites is taken into account that the fact that the index β runs through a number of values equal to the number of different arrangements of the atoms of the adsorbate. The number of sites of each type is equal to N^{β} . The statistical probability of the process will be discussed below. The number of trapped particles of the adsorbate at these locations is N^{β}_{α} . This notation indicates that the molecule or atom of the substance " α " takes place of " β "-type.

These processes occur with a probability that in the case of thermodynamic equilibrium is not important, however, it determines the kinetics. Mounting the adsorbate at a certain location is accompanied by a change in the free energy on an amount, equal to the Gibbs partial free energy.

The application of the method based on the minimization of the Gibbs free energy [7-9] suggests that there is a balance in the system: the temperature and the pressure becomes equalized, the kinetic processes becomes stationary. In this case, the Gibbs free energy must be a minimal at the constant temperature and pressure

$$G = H - TS, \tag{2}$$

where H — the enthalpy and S — the entropy of the entire system.

In general, the system is closed. It is limited by the volume of the reactor, in which the thermodynamic equilibrium is established, hence the constant temperature and pressure are also observed in it. The thermodynamic system consists of two subsystems, which describe the gas and the condensed phase. These phases exchange with the particles. As a result of thermodynamic equilibrium becomes established. Both subsystems are quasi-closed, and the laws of thermodynamics can be used for them. Let's represent the Gibbs free energy as a sum of energies of these two subsystems:

$$G = G^g(N_\alpha) + G^S(N_\alpha), \tag{3}$$

where G^g — the free energy of the gas phase; N_{α} — the total number of particles of α -type in the gas and in the condensed phase; G^S — free energy of the CNT system with the physical adsorption of atoms and molecules adsorbed on them.

The laws of conservation of sites

In solving of the task, the laws of conservation of sites, particles and charge play the important role. They play the role of conditions which the result must meet in searching for the minimum free energy (1). Two "independent" particles of the adsorbate placed on the CNT are not independent. The mutual conditionality of the concentrations is set by the conservation laws, described above.

The laws of conservation of sites can be written for the gas and the condensed phases. The number of laws is equal to the number of types of the various sites, that CNTs have and the gas phase they contact with which. For the gas phase, the number of sites' types coincides with the number of species of the adsorbed atoms and molecules. Every conservation law contains structural units engaged the sites of a specified type, such as α . These laws have the form

$$\varphi^{\alpha} = \lambda^{\alpha} (N^{\alpha} - N^{\alpha}_{\alpha} - N^{\alpha}_{0}), \qquad (4)$$

wherein N_0^{α} — the number of sites in the gas phase, which remained free; λ^{α} — undefined Lagrange multiplier, the meaning of which will be explained below.

For the condensed phase, the conservation laws have a similar occurrence. The number corresponds to the number of adsorption sites:

$$\varphi^{\beta} = \lambda^{\beta} \Big(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} - N^{\beta}_{0} \Big), \tag{5}$$

where N_0^{β} — a number of adsorption sites that which remained free; λ^{β} — undetermined Lagrange multiplier.

Summation sign indicates that the various molecules can adsorb on same place. Index " α " runs through all the possible options for the number of molecules involved in the adsorption on these sites.

The laws of conservation of the number of particles

The number of laws is equal to the number of adsorbed species of particles of " α "-type. The balance is set by the lower index, and the equation has the form

$$\varphi_{\alpha} = \lambda_{\alpha} (N_{\alpha} - N_{\alpha}^{\beta} - N_{\alpha}^{\alpha}).$$
(6)

Index " β " runs through the options corresponding to the number of varieties of sites at which the physical adsorption occurs; λ_{α} — undetermined Lagrange multiplier.

The free energy of the system. Let's consider a subsystem, corresponding to the gas phase. The specific partial thermodynamic potential can be assigned to each class of molecules, which depends on the way of the molecule occurrence in the system. A number of molecules can be introduced before the chemical equilibrium is established. The work on the transition of a molecule from the medium external to the reactor, is equal to the chemical potential of its type. The adsorbates could appear as a result of the pyrolysis of another substance, then it is necessary to take into account the free energy of molecules pyrolysis. Both cases can be accounted by introducing of the partial potential of a molecule in the gas phase $-g_{\alpha}^{\alpha}$. Then the free energy of the subsystem can be written as:

$$G(N_{\alpha}^{\alpha}) = g_{\alpha}^{\alpha} N_{\alpha}^{\alpha} - kT \ln W^{g}, \tag{7}$$

where W^g — the thermodynamic probability of the subsystem, associated with the gas phase. The probability is equal to the number of possible arrangements of adsorbates in sites of this phase:

$$W^g = \prod_{\alpha} \frac{N^{\alpha}!}{N_{\alpha}^{\alpha}! (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha})!}.$$
(8)

Similar relations can be written for a subsystem of the condensed phase:

$$G(N_{\alpha}^{\beta}) = g_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} - kT \ln W^{S}, \qquad (9)$$

where W^S — the thermodynamic probability of the subsystem, associated with the condensed phase. It is given by the equation

$$W^g = \prod_{\alpha} \frac{N^{\beta}!}{N_{\alpha}^{\beta}! (N^{\beta} - N_{\alpha}^{\beta})!} .$$
(10)

The minization will be carried out by method of the Lagrange undetermined multipliers. A functional for the operation is obtained by summing of the free energies of the subsystems (7) and (9) with the conditions (4)-(6).

$$\Phi = g_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} + g_{\alpha}^{\alpha} N_{\alpha}^{\alpha} - kT \ln(W^{g}W^{S}) + \phi^{\alpha} + \phi^{\beta} + \phi_{\alpha} = 0.$$
(11)

Applying the Stirling's formula for factorials replacement, we obtain:

$$\Phi = g_{\alpha}^{\beta} N_{\alpha}^{\beta} + g_{\alpha}^{\alpha} N_{\alpha}^{\alpha} - kT \left\{ \sum_{\alpha} [N^{\alpha} \ln N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha} \ln N_{\alpha}^{\alpha} - (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha}) \ln (N^{\alpha} - N_{\alpha}^{\alpha})] + \sum [N^{\beta} \ln N^{\beta} - N^{\beta} \ln N^{\beta} - (N^{\beta} - N^{\beta}) \ln (N^{\beta} - N^{\beta})] \right\} +$$

$$\sum_{\beta} [N^{\alpha} - N^{\alpha}_{\alpha} - N^{\alpha}_{\alpha}] + \lambda^{\beta} \left(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} - N^{\beta}_{0} \right) + \lambda^{\alpha} (N^{\alpha}_{\alpha} - N^{\beta}_{\alpha} - N^{\beta}_{0}) + \lambda^{\alpha} (N^{\alpha}_{\alpha} - N^{\beta}_{\alpha} - N^{\beta}_{\alpha}) = 0.$$
(12)

Let's take the derivative of the functional (12) by the number of sites (N^{α} and N^{β}) and equate them to zero. As a result, we obtain a system of equations for the Lagrange undetermined multipliers (λ^{α} and λ^{β}):

$$\lambda^{\alpha} = kT \left[\ln N^{\alpha} - \ln \left(N^{\alpha} - \sum_{\alpha} N^{\alpha}_{\alpha} \right) \right];$$
(13)

$$\lambda^{\beta} = kT \left[\ln N^{\beta} - \ln \left(N^{\beta} - \sum_{\alpha} N^{\beta}_{\alpha} \right) \right].$$
(14)

The derivative of functional on the number of particles has the meaning of the chemical potential (μ_{α}) [9]. Differentiating (12) by the number of particles, we obtain

$$\lambda_{\alpha} = \mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{0} + kT \ln(a_{\alpha}), \qquad (15)$$

where μ_{α}^{0} — the standard chemical potential of element α ; a_{α} — activity of the element in the gas phase.

Making further minimizing of the functional (12), we evaluates the expression for the number of adsorbate molecules in the gas phase and adsorbed on the chemical bonds of a nanotube:

$$N_{\alpha}^{\alpha} = a_{\alpha} N^{\alpha} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\alpha} - \mu_{\alpha}^{0}}{kT}\right), \qquad (16)$$

$$N_{\alpha}^{\beta} = a_{\alpha} N^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - \mu_{\alpha}^{0}}{kT}\right).$$
(17)

The concentration of the adsorbed molecules is proportional to the activity of a component in the gas phase, depends on temperature and adsorbate properties, which is determined by its partial free energies of adsorption and occurrence in gas phase.

Formulas (16) and (17) give some useful relations, firstly, the distribution ratio of adsorbate molecules between the gas and the condensed phases:

$$\frac{N_{\alpha}^{\beta}}{N_{\alpha}^{\alpha}} = \frac{N^{\beta}}{N^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right) = kT \frac{N^{\beta}}{p_{s}^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right).$$
(18)

The Clapeyron formula (1) was taken in the second part of the formula (18). From (18) it follows that the distribution coefficient is determined by the pressure of the saturation vapors of the element in the gas phase, by the number of adsorption sites and the partial free energies of adsorption and occurrence of the element in the gas phase.

Secondly, the formulas (16) and (17) directly (18) and taking into account (1) enable to obtain the adsorption isotherm:

$$C^{\beta}_{\alpha} = \frac{N^{\beta}_{\alpha}}{N^{\beta}} = p^{\alpha} K^{\beta}_{\alpha}, \qquad (19)$$

where C^{β}_{α} — the adsorbate concentration on certain sites of

CNT, and
$$K_{\alpha}^{\beta} = \frac{1}{p_s^{\alpha}} \exp\left(-\frac{g_{\alpha}^{\beta} - g_{\alpha}^{\alpha}}{kT}\right)$$
 — the equilibrium constant.

As can be seen from the above, the study of adsorption isotherms allows to evaluate the difference in the partial free energies. It should be noted, in the case when the adsorbate was introduced into the reactor instead of it was not formed therein, the partial free energy of the adsorbate in the gas phase is equal to its chemical potential. The free energy of adsorption can be defined as $G_{\alpha}^{\beta} = g_{\alpha}^{\beta} - \mu_{\alpha}$. At this, the formula (17) takes the simple form:

$$N_{\alpha}^{\beta} = N^{\beta} \exp\left(-\frac{G_{\alpha}^{\beta}}{kT}\right).$$
 (20)

However, such a record does not show the relation of adsorption with the conditions in the gas phase, particularly, the dependence on the adsorbate activity therein. The above thermodynamic analysis allows us to calculate the adsorption parameters by the experimental isotherms and to identify the factors that determine its quantitative indicators.

Conclusion

The article builds a thermodynamic model of the physical adsorption, which generally may be used for any substance, however, primarily, the authors focused on the CNTs. The model is based on the minimization of the Gibbs free energy of the system of two subsystems, one of which relates to a gas phase and a second — to a condensed phase. The calculations have shown the ties of the realization conditions and the adsorbates parameters to a number of the adsorbed molecules. The resulting expressions for a concentration of the adsorbed particles depending on the activity of the adsorbate in the gas phase, the temperature and the partial pressure of the adsorbate in the reactor can be used for the CNTs, graphite and amorphous carbon. On the basis of the developed thermodynamic model, we can determine the partial potentials of the Gibbs free energy, which are responsible for absorption of particles.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the State support of scientific research.

References

1. Bulyarskiy S. V. Uglerodnye nanotrubki: technologia, upravlenie svoyctvami, primenenie. Ulyanovsk: Streshen, 2011. 484 p. 2. Ijima S. Helical microtubules of graphite carbon. Nature.

1991, vol. 354, pp. 6348–6353.

3. Tchernatinsky A., Nagabhinrava B., Desai S. Adsorption oxygenmolecules on individual Carbon single-walled nanotubes. URL: http://arXiv. cond-mat/0502012, (2005). 8 p.

Ulbricht A., Moos G., Hertel T. Physadsorption of molecular oxygen on single-walled Carbon nanotubes bundles and graphite. URL: http://arXiv: cond-mat/0204525, 2005. 10 c.
 Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Termodynamica i kinetica

 5. Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Termodynamica i kinetica adsorbtcyi atomov i molekul uglerodnymy nanotrubkamy. *JETF*. 2009, vol. 135, no. 4, pp. 788–799.
 6. Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Adsorbtcva uglerodnymy na-

6. Bulyarskiy S. V., Basaev A. S. Adsorbtcva uglerodnymy nanotrubkamy. *Nano i microsysnemnaya teknika*. 2009, no. 12 (116), pp. 16–55.

7. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. Thermodynamically evaluation of point defect density and impurity solubility in component semiconductor. *Phys. Stat. Sol. (b).* 1987, vol. 141, pp. K7–K10.
 8. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. Thermodynamics of de-

8. **Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P.** Thermodynamics of defect interaction in compound semiconducters. *Phys. Stat. Sol. (b).* 1988, vol. 146, pp. 439–444.

1988, vol. 146, pp. 439–444. 9. **Bulyarsky S. V., Fistul V. V.** Termodynamica i kinetica vzaymodeystvuyutsih defectov v poluprovodnikah. M.: Nauka. 1997. 351 p.

Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 621.384.3

Б. Г. Гончаренко*, гл. конструктор, e-mail: goncarenko_b@mail.ru, **А. А. Жуков****, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., e-mail: and_zhukov@mail.ru, **С. М. Зорин****, нач. сектора, e-mail: z-serg-m@mail.ru, **В. В. Козлов*****, д-р техн. наук, доц., e-mail: kozlov@ips.ac.ru, **А. С. Корпухин****, канд. техн. наук, нач. отдела, e-mail: milronika91@yndex.ru, **В. Д. Салов***, нач. отдела, e-mail: 2g0o0d6@mail.ru, * ЗАО "Инфрасистемс"

** ОАО "Российская корпорация ракетно-космического приборостроения и информационных систем" *** Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ 3D MEMS-СТРУКТУР ТЕПЛОВЫХ ПРИЕМНИКОВ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Поступила в редакцию 23.04.2015

Представлена конструкция и способ изготовления чувствительного элемента теплового приемника инфракрасного излучения в спектральном диапазоне 8...14 мкм, выполненного на основе пластины на микромостиковых опорах из нитрида кремния, расположенной на ультратонкой полиимидной мембране для улучшения тепловой развязки чувствительных элементов мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя (пиро ЭОПа).

Ключевые слова: тепловой приемник инфракрасного излучения, микромостиковая структура, полиимидная мембрана, пироэлектрический электронно-оптический преобразователь, метод конечных элементов

Введение

Развитие технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) (microelectromechanical systems — MEMS) позволило изготавливать матрицы чувствительных элементов (ЧЭ) большого формата для формирования теплового изображения в неохлаждаемых многоэлементных тепловых приемниках инфракрасного (ИК) излучения, действие которых основано на термоэлектрическом [1], пироэлектрическом [2-6] или терморезистивном [7, 8] эффектах. Одной из первых конструкций ЧЭ, выполненных с использованием MEMS-технологий и примененных к ИК приемникам, была конструкция матричного пироэлектрического приемника фирмы GEC-Marconi (1995 г.) [2]. В ней использовали тонкопленочный пироэлектрик, а также микромостиковую структуру на основе нитрида кремния толщиной 0,5 мкм, подвешенную на двух опорах над считывающей микросхемой.

Аналогичные конструкции с тонкопленочными слоями поликристаллического кремния или VO_x использованы в микроболометрических матрицах, функционирующих на основе терморезистивного эффекта [7, 8]. Конструкция, представленная в работе [8], содержит микромостики из нитрида крем-

ния, подвешенные над кремниевым кристаллом на высоте 2,5 мкм с шагом элементов 51 мкм, при этом ширина опорной балки ("ножки") составляет 1,6...1,8 мкм, а толщина — приблизительно 0,15 мкм.

Таким образом, для тепловых неохлаждаемых многоэлементных приемников типовым элементом служит микромостиковая конструкция с тепловой развязкой. Реализация подобных конструкций с микромостиковыми структурами предполагает наличие у разработчика внушительного арсенала технологического оборудования и "ноу-хау". При этом одной из важнейших проблем является минимизация внутренних механических напряжений в многослойных тонкопленочных структурах, выполненных на основе MEMS-технологий.

Методы исследования

Целью работы является исследование возможности создания с помощью 3D MEMS-технологий многослойной пироэлектрической мишени пироЭОПа [4—6] на основе микромостиковых структур нитрида кремния, расположенных на свободной ультратонкой полиимидной мембране (толщиной около 0,9 мкм) на металлическом кольце диаметром 18 мм. На начальном этапе были проведены расчеты и оптимизация конструкции с использованием программных средств методом конечных элементов.

Прежде всего было проведено тепловое моделирование одноуровневой многослойной мембранной конструкции с шестиугольными ЧЭ (рис. 1, см. третью сторону обложки). Данная 2D-структура описана в работах [4, 6] и представляет собой несущую полиимидную мембрану толщиной около 0,7 мкм, шестиугольные металлические островки на ней и систему сквозных отверстий для тепловой изоляции ЧЭ и прохождения электронов, создающих полезный сигнал. При изготовлении данной структуры использованы процессы нанесения полиимида методом центрифугирования, фотолитографии, вакуумного напыления, плазмохимического травления и осаждения, жидкостного травления.

Результаты и их обсуждение

Металлические островки должны обеспечивать максимальное поглощение ИК излучения и разогрев пироэлектрика. Каждый ЧЭ связан с соседними шестью полиимидными перемычками шириной 1 мкм без металлизации.

При решении задачи распределения температуры на одноуровневой мишени рассматривался случай параболического уравнения теплопроводности с граничными условиями Дирихле:

$$\delta_{ts} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\kappa \nabla T) = Q + h_{trans}(T_{ext} - T) + C_{trans}(T_{ambtrans}^4 - T^4), \qquad (1)$$

где δ_{ts} — коэффициент временного масштаба; ρ — плотность; C_p — удельная теплоемкость; T — температура; κ — теплопроводность; Q — мощность излучения на единицу поверхности разогреваемого участка; h_{trans} — коэффициент конвекционного теплопереноса; C_{trans} — задаваемая пользователем константа; $T_{ambtrans}$ — температура окружающей среды.

Второе слагаемое в правой части уравнения (1) отвечает за конвекционный теплообмен с окружающим пространством (в нашем случае не учитывалось), а третье — за радиационный теплообмен с окружающей средой.

При использовании 2D-модели в расчетах для многослойной структуры в качестве параметров задавались эффективные значения теплопроводности и теплоемкости единицы поверхности конкретных областей мишени:

• эффективная теплопроводность $\kappa_s = \sum_i \kappa_i l_i$; (2)

• эффективная теплоемкость
$$C_s = \sum_i C_i l_i$$
, (3)

где κ_i — теплопроводность слоя толщиной l_i ; C_i — теплоемкость слоя толщиной l_i (параметры каждо-

го слоя определялись из справочных данных и результатов исследовательских работ).

Моделирование процесса разогрева одноуровневой многослойной мишени с временной зависимостью показало, что за время телевизионного кадра 40 мс температура выходит на насыщение, что обеспечивает работу электронно-оптического преобразователя (пироЭОПа) в телевизионном формате.

Изготовление одноуровневой многослойной мишени пироЭОПа проводили следующим образом: на пластине-носителе методом центрифугирования и термообработки формировали полиимидный слой толщиной 0,7 мкм, затем в нем плазмохимическим травлением создавали отверстия через напыленную металлическую маску с топологическим рисунком, полученным фотолитографией. Далее наклеивали металлические кольца на поверхность многослойной структуры, отделяли их от носителя в виде мембран с протравленным рисунком и формировали пироэлектрический слой. Образец полученной свободной полиимидной мембраны толщиной 0,7 мкм и диаметром 18 мм, приклеенной на металлическом кольце, представлен на рис. 2.

Изготовление действующего образца пироЭОПа на основе одноуровневой конструкции мишени с шагом 30 мкм подтвердило результаты расчетов и позволило получить тепловое изображение с разрешением до 320×240 (при сравнительных испытаниях с микроболометрической матрицей) и температурной чувствительностью около 0,2 К в телевизионном формате (25 кадров в секунду) в режиме панорамирования (рис. 3).

Необходимость дальнейшего повышения разрешающей способности пироЭОПа привела к идее создания двухуровневой мишени с ЧЭ на микромостиковых опорах на основе низкотемпературного нитрида кремния, расположенных на полиимидной мембране [5]. Применение микромостиковых структур, сформированных на ультратонкой полиимидной мембране, должно улучшить тепловую развязку между соседними ЧЭ, что обеспечит повышение пространственной разрешающей способности многоэлементного приемника.



Рис. 2. Фотография свободной полиимидной мембраны толщиной 0,7 мкм и диаметром 18 мм, приклеенной на металлическом кольце Fig. 2. Free polyimide membrane with thickness of 0,7 μ m and diameter of 18 mm, glued to a metal ring



Рис. 3. Тепловые изображения, полученные на действующих образцах пироЭОПов с диаметром мишени 18 мм (представлены отдельные кадры видеоизображения с частотой 25 Гц)

Fig. 3. Thermal images of the operating samples of pyroEOTs with diameter of the target of 18 mm (separate frames of a video image with frequency of 25 Hz)



Рис. 4. Схема двухуровневой конструкции ЧЭ мишени пироЭОПа с использованием оптического резонатора $\lambda/4$ для оптимизации поглощения ИК излучения

Fig. 4. Two-level design of a SE target of pyroEOT with optical resonator $\lambda/4$ for optimization of the absorption of IR radiation

Ожидаемый выигрыш в улучшении тепловой развязки между соседними ЧЭ мишени при переходе от одноуровневой конструкции с шестью связями каждого ЧЭ с соседними к двухуровневой, с тремя точками опоры, определяется числом связей, длиной и площадью сечения этих связей, а также теплопроводностью соответствующих материалов (рис. 4).

Проведенная оценка показала, что этот выигрыш составляет около 6,5 раз, что позволит обес-



Рис. 6. Микромостиковые структуры на основе нитрида кремния толщиной 0,15 мкм, на полиимидной мембране толщиной 0,9 мкм; РЭМ Carl Zeiss Nvision 40, увеличение: a - 4500, b - 5200

Fig. 6. Microbridge structures on the basis of silicon nitride with thickness of 0,15 micrometers on a polyimide membrane with thickness of 0,9 micrometers; Carl Zeiss Nvision 40 SEM, magnification: a - 4500, b - 5200

печить значительное повышение разрешающей способности прибора.

На рис. 5 (см. третью сторону обложки) представлен общий вид конструкции и результат стресс-анализа ЧЭ на основе нитрида кремния на трех опорах, показывающий наиболее напряженные участки в конструкции и их деформации при задании механических воздействий в вертикальном направлении.

На основе проведенных расчетов предложен способ и изготовлены образцы двухуровневой конструкции мишени диаметром 18 мм, схема которой представлена на рис. 4, а вид микромостиковых структур — на рис. 5 (см. третью сторону обложки). В качестве подложки использовалась ультратонкая полиимидная мембрана толщиной 0,9 мкм с системой сквозных микроотверстий для прохождения потока модулированных электронов, создающих полезный сигнал. "Зеркало" формировали вакуумным напылением алюминия толщиной около 0,1 мкм. Вакуумный зазор задавали толщиной "жертвенного" слоя полиимида с последующим его вытравливанием в кислородной плазме. Пироэлектрик формировали вакуумным осаждением с последующей кристаллизацией [9].

На рис. 6 представлены микрофотографии изготовленных образцов микромостиковых структур с улучшенной тепловой развязкой между ЧЭ. Шаг структуры — 34 мкм, длина опорной балки до каждой из трех точек опоры — 15 мкм, а ее ширина около 1,2 мкм. Каждый ЧЭ расположен на трех точках опоры на расстоянии около 2 мкм над полиимидной мембраной.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных работ показана возможность изготовления и впервые получены образцы микромостиковых структур на основе слоя Si_3N_4 на свободной ультратонкой полимидной мембране толщиной 0,9 мкм, а не на

монолитной кремниевой подложке. Шаг полученной структуры составлял 34 мкм, длина микромостиковых опор — 15 мкм, их ширина — 1,2 мкм, толщина — 0,15 мкм.

Разработан способ изготовления микромостиковых структур на свободной полиимидной мембране, который может быть использован для изготовления мишеней пироЭОПов, а также других неохлаждаемых ИК приемников и датчиков с улучшенными характеристиками.

Использование принципа считывания сигнала, примененного в пироЭОПе, позволяет исключить формирование электрических контактов для каждого пикселя в микроболометрических и пироэлектрических матрицах, а также предполагает максимальную теплоизоляцию чувствительной мишени от окружающего пространства. Кроме того, в широко используемых микроболометрических матрицах неизбежно пропускание тока через чувствительный элемент, что вызывает его дополнительный разогрев и соответствующие шумы, а в использованном в пироЭОПе варианте считывания сигнала такого недостатка нет.

Список литературы

1. Schaufelbuhl A., Schneeberger N., Munch U. et al. Uncooled low-cost thermal imager based on micromachined CMOS integrated sensor array // Journal of Microelectromechanical Systems. 2001. Vol. 10, N. 4. P. 503–510.

2. **Muralt P.** Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films // Reports on Progress in Physics. 2001. Vol. 64. P. 1339–1388.

3. Hanson C. M., Beratan H. R., Arbuthnot D. L. Uncooled Thermal Imaging with Thin-Film Ferroelectric Detectors // Proc. of SPIE. 2008. Vol. 6940. P. 1–12.

4. Виленчик Л. С., Брюхневич Г. И., Гончаренко Б. Г. и др. Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь — новый принцип преобразования инфракрасного излучения 8—14 мкм в видимое изображение без охлаждения // Известия высших учебных заведений. Сер. Материалы электронной техники. 2007. № 1. С 45—48.

5. Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения с чувствительным элементом в виде пластины на опорах: Пат. № 2345440 РФ МПК Н 01 Ј 31/52 / Виленчик Л. С., Гончаренко Б. Г., Зорин С. М., Брюхневич Г. И., Салов В. Д., Вараксин Г. А., Карташов С. Ю.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Инфраоптик". № 2005126080/09; заявл. 27.02.2007; опубл. 27.01.2009, Бюл. № 3.

6. Пироэлектрический электронно-оптический преобразователь изображения: Пат. № 2325725 РФ: МПК Н 01 Ј 31/52 / Гончаренко Б. Г., Брюхневич Г. И., Салов В. Д., Зорин С. М., Виленчик Л. С., Антипов В. А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Инфраоптик". — № 2004138130/09; заявл. 10.06.2006; опубл. 27.05.2008, Бюл. № 15.

7. Niklaus F., Vieider C., Jakobsen H. MEMS-Based Uncooled Infrared Bolometer Arrays — A Review // Proc. of SPIE 2007. Vol. 6836, 68360D. P. 1–15.

8. Овсюк В. Н., Шашкин В. В., Демьяненко М. А., Фомин Б. И., Васильева Л. Л., Соловьев А. П. Неохлаждаемые матричные микроболометрические приемники ИК излучения на основе золь-гель VO_x // Прикладная физика. 2005. № 6. С. 114—117.

9. Романов А. Н., Гуларян С. К., Зорин С. М. и др. Молекулярная структура дифенил-2,2',4,4'-тетраамина и природа пироэлектрических свойств тонких пленок на его основе // Инженерный вестник Дона. 2014. URL: http:// www.ivdon.ru/magazine/archive/32N2y14/ (дата обращения 19.04.2015 г.)

B. G. Goncharenko*, Chief Designer, goncharenko_b@mail.ru, **A. A. Zhukov****, D. Sc., Chief Researcher, and zhukov@mail.ru, **S. M. Zorin****, Head of Section, z-serg-m@mail.ru,

V. V. Kozlov***, D. Sc., Associate Professor, kozlov@ips.ac.ru, A. S. Korpukhin**, Ph. D.,

Head of Department, mikronika91@yndex.ru, V. D. Salov*, Head of Department, 2g0o0d6@mail.ru, * Infrasystems Co.

** Russian Corporation of Space Instrument Making and Information Systems *** MISiS National Research Technological University

Design Modeling and Manufacture of 3D MEMS Structures for Thermal Detectors

The article presents the design and method for manufacture of a sensitive element of a thermal detector operating in the $8\div14$ micron spectral range. It is a plate resting on supports with silicon nitride microbridge structure, minimizing the thermal leakage, placed on an ultrathin polyimide membrane. The objective of the study is to improve the thermal isolation of the sensitive elements of the target of pyroelectric electronic-optical transducer (pyroEOT). The article describes heat calculations and structural optimization, using finite element analysis and thermal modeling software, and outlines the used technological process. The geometrical characteristics and parameters of the microstructures were analyzed by the method of scanning electron microscopy (SEM). Samples of silicon nitride microbridge structures placed on an ultrathin polyimide membrane (of 0,9 μ m thickness and 18 mm diameter) were produced for the first time.

Keywords: Thermal detector, microbridge structure, thin-film pyroelectric material, polyimide membrane, pyroelectric electronicoptical transducer, finite element method

Introduction

Development of microelectromechanical systems (MEMS) has allowed us to manufacture matrixes of sensitive elements (SE) of a big format for formation of a thermal image in uncooled multielement thermal receivers of infra-red (IR) radiation, the action of which is based on thermoelectric [1], pyroelectric [2–6] or thermoresistive [7, 8] effects. One of the designs of SE with the use of MEMS technologies and applied to IR receivers was the design of GEC-Marconi matrix pyroelectric receiver (1995) [2]. It used a thin-film pyroelectric and microbridge structure on silicon nitride with thickness of 0,5 micrometers, suspended on two supports over the reading microcircuit.

Similar designs with thin-film layers of polycrystalline silicon or VO_x are used in microbolometric matrixes functioning on the basis of the thermoresistive effect [7, 8]. The design in [8] contains microbridges from silicon nitride, suspended over a silicon crystal at the height of 2,5 micrometers with a step of elements of 51 micrometers, at that, the width of the supporting beam ("leg") is 1,8 micrometers, and its thickness is approximately 1,6...0,15 micrometers.

For the thermal uncooled multielement receivers a typical element is a microbridge design with a thermal isolation. Realization of the designs with microbridge structures envisages that a developer has an impressive arsenal of technological equipment and "know-how". One of the major problems is minimization of the internal mechanical stresses in the multilayered thin-film structures manufactured on the basis of MEMS technologies.

Methods of investigation

The aim of the work is to study feasibility of development with the help of 3D MEMS technologies of a multilayered pyroelectric target of pyroEOT [4—6] on the basis of microbridge structures of silicon nitride located on a free ultrathin polyimide membrane (with thickness of about 0,9 micrometers), on a metal ring with diameter of 18 mm.

At the initial stage the design was calculated and optimized with the use of software by the method of finite elements. First of all, the thermal simulation of a single-level multilayer membrane with hexagonal SE (fig. 1, look at 3th page covers). This 2D structure [4, 6] is a bearing polyimide membrane with thickness of about 0,7 micrometers, with hexagonal metal islets on it and a set of through apertures for thermal isolation of SE and passages for electrons, creating a useful signal. Its manufacture involved deposition of polyimide by centrifugation, photolithography, vacuum deposition, plasma-chemical etching and deposition, and liquid etching.

Rezults and its discussion

The metal islets were meant to ensure the maximal absorption of IR radiation and heating of the pyroelectric. Every SE was connected with the neighboring six ones by polyimide crosspieces with the width of 1 micrometer without a metallization. When the task of temperature distribution on a single-level target had to be solved, the parabolic equation of heat conductivity with Dirichlet boundary condition was taken into account:

$$\delta_{ts} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\kappa \nabla T) = Q + h_{trans}(T_{ext} - T) + C_{trans}(T_{ambtrans}^4 - T^4), \qquad (1)$$

where δ_{ts} — time-scale factor; ρ — density; C_p — specific thermal capacity; T — temperature; κ — heat conductivity; Q — power of radiation per unit of the surface of a heated site; h_{trans} — convection heat transfer factor; C_{trans} — the constant set by the user; $T_{ambtrans}$ — ambient temperature.

The second summand in the right part of the equation (1) was responsible for the convection heat exchange with the surrounding environment and it was not considered, and the third one — for radiation heat exchange with the environment.

During the use of 2D model for a multilayered structure, the effective heat conductivity and thermal capacity of a unit of the surface of concrete areas of a target were set as parameters:

• effective thermal conductivity
$$\kappa_s = \sum_i \kappa_i l_i$$
; (2)

• effective thermal capacity
$$C_s = \sum_i C_i l_i$$
, (3)

where κ_i — heat conductivity of the layer with thickness of l_i ; C_i — its thermal capacity (the parameters of each layer were determined with the help of the data from the reference books and research works).

Modeling of heating of a single-level multilayered target with time dependence demonstrated, that during a television frame of 40 ms the temperature comes to the saturation level, which ensures functioning of the electronic-optical transducer (pyroEOT) in a television format.

Manufacture of a single-level multilayered target of pyroEOT was done in the following way: a polyimide layer with thickness of 0,7 micrometers was formed on a plate-carrier by centrifugation and thermal treatment, then plasma-chemical etching was used to create apertures through the deposited metal mask with a topological drawing received by the method of photolithography. Then, metal rings were glued to the surface of the multilayered structure and separated from the carrier in the form of membranes with an etched drawing, and a pyroelectric layer was formed. A sample of a free polyimide membrane with thickness of 0,7 micrometers and diameter of 18 mm, glued to a metal ring, is presented in fig. 2.

Manufacture of an operating sample of pyroEOT on the basis of a single-level design of a target with a step of 30 micrometers proved the calculations and allowed us to obtain a thermal image with resolution up to 320×240 (during tests with a microbolometric matrix) and temperature sensitivity about 0,2 K in a television format (25 frames per second) in a panning mode (fig. 3).

Necessity to increase the resolution of pyroEOT led to the idea of creation of a two-level target with SE on microbridge supports on the basis of a low-temperature silicon nitride, placed on polyimide membrane [5]. Application the microbridge structures on an ultrathin polyimide membrane was expected to improve the thermal isolation between the neighboring SE, which would enhance the spatial resolution of the multielement receiver.

The expected improvement of the thermal isolation between the neighboring SE of the target during transition from a single-level design with six SE bonds with the neighboring two-level one with three support points, was determined by the number of bonds, length and the area of their cross-sections, and heat conductivity of the corresponding materials (fig. 4).

Estimation showed, that this improvement was about 6,5-fold, which allowed to ensure a substantial increase of the resolution power of the device.

View of the design and the results of the express-analysis of SE on the basis of silicon nitride on three supports with the most stressed sites in the design and their deformations under the mechanical influences were the vertical direction (fig. 5, look at 3th page covers).

On the basis of calculations a method was proposed and samples were manufactured of a two-level design of a target with diameter of 18 mm, which is presented in fig. 4, while a view of the microbridge structures is presented in fig. 5. As a substrate an ultrathin polyimide membrane was used with thickness of 0,9 micrometers with a system of through microapertures for passage of a flow of the modulated electrons, creating a useful signal. "A mirror" was formed by a vacuum deposition of aluminum with thickness of about 0,1 micrometers. A vacuum gap was set by the thickness of " the sacrificial" layer of polyimide with its subsequent etching in oxygen plasma. Pyroelectric was formed by vacuum deposition with a subsequent crystallization [9].

Fig. 6 presents microphotos of the samples of the microbridge structures with improved thermal isolation between SE. A structure step is 34 μ m, length of the support beam to each of the three support points — 15 μ m and its width was about 1,2 μ m. Every SE was located on three support points at the distance of about 2 μ m above the membrane.

Conclusion

Thus, feasibility of manufacture was proved and for the first time samples of the microbridge structures were obtained on the basis of Si_3N_4 layer on a free ultrathin polyimide membrane with thickness of 0,9 μ m, instead of a monolithic silicon substrate. The structure step was 34 μ m, length of the microbridge supports was 15 μ m, their width $-1,2 \mu$ m, and thickness $-0,15 \mu$ m.

A method was developed for manufacture of the microbridge structures on a free polyimide membrane, which can be used for manufacture of pyroEOT targets and other uncooled improved IR receivers and sensors.

Use of the principle of signal reading applied in pyroEOT allows us to exclude formation of electric contacts for each pixel in microbolometric and pyroelectric matrixes, ensures the maximal thermal protection of a sensitive target from the surrounding environment. Besides, in the used microbolometric matrixes current inevitably went through SE, which caused its additional heating and corresponding went noises, while the version of signal reading applied in pyroEOT had no such a drawback.

References

1. Schaufelbuhl A., Schneeberger N., Munch U., Waelti M., Paul P., Brand P., Baltes H., Menolfi C., Qiuting H., Doering E., Loepfe M. Uncooled low-cost thermal imager based on micromachined CMPS integrated sensor array. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2001, vol. 10, no. 4, pp. 503–510.

2. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films. *Reports on Progress in Physics*. 2001, vol. 64, pp. 1339–1388.

3. Hanson C. M., Beratan H. R., Arbuthnot D. L. Uncooled Thermal Imaging with Thin-Film Ferroelectric Detectors. *Proc. of SPIE*, 2008, vol. 6940 694025, pp. 1–12.

4. Vilenchik L. S., Brjuhnevich G. I., Goncharenko B. G., Zorin S. M., Salov V. D. Pirojelektricheskij jelektronno-opticheskij preobrazovatel' – novyj princip preobrazovanija infrakrasnogo izluchenija 8–14 mkm v vidimoe izobrazhenie bez ohlazhdenija. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy jelektronnoj tehniki. Moskva. 2007, no. 1, pp. 45–49.

5. **Pirojelektricheskij** jelektronno-opticheskij preobrazovatel' izobrazhenija s chuvstvitel'nym jelementom v vide plastiny na oporah. Pat. No 2345440 Ros. Federacija: MPK H 01 J 31/52 / Vilenchik L. S., Goncharenko B. G., Zorin S. M., Brjuhnevich G. I., Salov V. D., Varaksin G. A., Kartashov S. Ju.; zajavitel' i patentoobladatel' Obshhestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju "Infraoptik". — No 2005126080/09; zajavl. 27.02.2007; opubl. 27.01.2009, Bjul. No 3.

6. **Pirojelektricheskij** jelektronno-opticheskij preobrazovatel' izobrazhenija. Pat. No 2325725 Ros. Federacija: MPK H 01J 31/52 / Goncharenko B. G., Brjuhnevich G. I., Salov V. D., Zorin S. M., Vilenchik L. S., Anti pov V. A.; zajavitel' i patentoobladatel' Obshhestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju "Infraoptik". — No 2004138130/09; zajavl. 10.06.2006; opubl. 27.05.2008, Bjul. No 15.

7. Niklaus F., Vieider C., Jakobsen H. MEMS-Based Uncooled Infrared Bolometer Arrays — A Review. *Proc. of SPIE*, 2007, vol. 6836, 68360D, pp. 1–15.

8. Ovsjuk V. N., Shashkin V. V., Dem'janenko M. A., Fomin B. I., Vasil'eva L. L., Solov'ev A. P. Neohlazhdaemye matrichnye mikrobolometricheskie priemniki IK izluchenija na osnove zol'-gel' VO_x . *Prikladnaja fizika*, 2005, no. 6, pp. 114–117.

9. Romanov A. N., Gularjan S. K., Zorin S. M., Kozlov V. V., Goncharenko B. G., Salov V. D. Molekuljarnaja struktura difenil-2,2',4,4'-tetraamina i priroda pirojelektricheskih svojstv tonkih pljonok na ego osnove. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2014, no. 2. URL: http://www.ivdon.ru/magazine/archive/32N2y14/ (dostup svobodnyj)

УДК 621.315.592

С. В. Гандилян, канд. техн. наук, директор, e-mail: angastroi@mail.ru, ОАО "НПО Армэлектромаш", г. Ереван, Армения

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБОБЩЕННОГО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ (МЭМС И НЭМС)

Поступила в редакцию 02.04.2015

Дан краткий обзор современного состояния электромеханической науки, рассмотрены некоторые перспективные направления применения новейших достижений нанонауки и нанотехнологии в тех отраслях жизнедеятельности человека (от медицины до освоения космоса), в которых научно-технический прогресс базируется на комплексном применении электромеханических преобразователей энергии.

Рассмотрены некоторые узловые вопросы обобщенного физико-математического моделирования микроминиатюрных и наноэлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС).

Предложен новый обобщенный подход исследования динамических и энергетических характеристик МЭМС и НЭМС как сложных динамических систем с бинарно-сопряженными подсистемами.

На базе предложенных теоретических принципов и моделей рассматриваются возможности исследования электрофизических характеристик биологических наноструктур.

Ключевые слова: микроминиатюрная электромеханика, наноэлектромеханика, МЭМС и НЭМС, бинарно-сопряженные системы, самоорганизация, электробиология и магнитобиология

Посвящается 110-летию академика Андроника Гевондовича Иосифьяна

Введение

В настоящее время в передовых научных центрах развитых стран (США, Япония, страны ЕС, Россия, Китай и др.) развивается совершенно новое направление современной электромеханической науки — микросистемная электромеханика, обещающее в ближайшие десятилетия революционные изменения в важнейших областях жизнедеятельности человека (медицинская и пищевая промышленность, энергетика, робототехника, аэрокосмическая и военная техника, информационные и компьютерные технологии, генетика и т. д.).



Рис. 1. Классификация микросистемной электромеханики Fig. 1. Classification of microsystem

Базовыми объектами исследования современной микросистемной электромеханики являются микроминиатюрные электромеханические системы (Microminiature electromechanical systems — MEMS, MЭМС) и наноэлектромеханические системы (Nanoelectromechanical systems — NEMS, HЭМС) (рис. 1).

Проведенный на рубеже XX и XXI столетий системный анализ фундаментальных исследований в области физико-математического моделирования и технологического изготовления МЭМС и НЭМС приведен в многочисленных зарубежных и российских научных публикациях, например, в работах [1—10].

По мнению специалистов, в последние годы прогресс в области развития теории и моделей микромира (и соответственно в области микросистемной электромеханики) достигается в основном путем использования более мощных компьютерных программ и в гораздо меньшей мере — из-за появления новых теоретических представлений и моделей.

Для дальнейшего развития микросистемной электромеханики (особенно в наноструктурном уровне) представляется особенно важным совершенствование методов теоретических построений и моделей, углубленного изучения электромагнитных и тепловых полей, уточнение численных методов исследования переходных электрофизических процессов в задачах автоматизированного проектирования МЭМС и НЭМС [11—14].

В настоящей работе предложен новый подход к решению некоторых узловых вопросов обобщенного физико-математического моделирования, позволяющего учитывать большое число взаимосвязанных факторов, определяющих основные динамические и энергетические характеристики МЭМС и НЭМС.

Исходя из базовых теоретических и технологических принципов современной электромеханической науки и микроэлектроники первостепенным можно считать четкое физико-математическое толкование терминов МЭМС и НЭМС и их классификация по динамическим и функциональным характеристикам.

Классификация МЭМС и НЭМС

С технологической точки зрения МЭМС — это совокупность электронных и механических элементов (компонентов), выполненных в микроисполнении в одном технологическом цикле на основе групповых методов. При этом разнообразные приборы, схемы, устройства и подсистемы, в которых динамические процессы энергообразования носят электромеханический характер, а структурные функциональные элементы имеют размер (по меньшей мере в одном направлении) 0,1 мкм < l < 0,1 мм, могут быть частью или законченным изделием МЭМС.

В случае использования нанотехнологий и наноматериалов в микросистемной электромеханике следует использовать термин *наносистемная* электромеханика.

Это касается тех случаев, когда размеры и мощности электромеханических преобразователей энергии имеют мощность, соизмеряемую с мощностью биологических преобразований энергии (при этом происходит слияние наименьших из сделанных человеком устройств и наибольших молекул живых организмов). На этом уровне мощностей господствует одно из стратегических направлений современной нанонауки — наноэлектромеханика, которая рассматривает электромеханические системы (НЭМС) со структурными функциональными элементами размером (хотя бы в одном направлении) 10 нм < l < 100 нм.

При этом открытые недавно организованные наноструктуры вещества, такие как нанотрубки, молекулярные моторы, комплексы ДНК, квантовые ямы, молекулярные переключатели и т. д. или их подсистемы, могут быть частью или законченным изделием НЭМС [15—17].

Несмотря на имеющиеся между МЭМС и НЭМС сходные характеристики по функциональным применениям в микросистемной технике, сравнительный анализ выявляет их кардинальное отличие по узловым признакам динамического и энергетического состояния.

Основные особенности МЭМС и НЭМС могут быть сформулированы следующим образом:

 Если для МЭМС процесс миниатюризации функциональных элементов, подчиняясь общим закономерностям развития современной микросистемной техники, можно осуществить с помощью моделей и технологии типа "сверхувниз" (нисходящее производство), которые в неявной форме предполагают, что уменьшение размеров структур не влияет на их функциональные свойства (и принцип функционирования), то при производстве наносистемной техники (в том числе и НЭМС) главенствующее значение принимают технологии типа "снизувверх" (восходящее производство), основой которых служит атомный и молекулярный синтез (так называемый "молекулярный монтаж" или "атомная сборка").

- Так как в МЭМС динамические процессы преобразования электромагнитного поля обусловлены силой тяжести (инертностью) микромеханических элементов, то их физико-математическое моделирование можно осуществить с помощью классических законов электрофизики Фарадея—Максвелла (и соответственно, классической теорией электрических цепей).
- Так как в наносистемной технике (и соответственно в НЭМС) силы тяжести незначительны по сравнению с силами химических связей межатомного и межмолекулярного воздействия, то в задачах физико-математического моделирования НЭМС законы классической электрофизики (и соответствующая теория электрических цепей) должны быть скорректированы в соответствии с законами квантовой теории.
- Если изделия микросистемной техники в области МЭМС по структуре чисто технические, то в области наносистемной техники появляются фундаментальные исследования, в которых устанавливается возможность создания изделий НЭМС с совмещением технических и природных функциональных элементов, действующих гармонично [18, 19].
- В настоящее время на основе подражания при-. родным аналогам (например, используя возможности и функциональные свойства биологических наноструктур) ведутся работы по созданию НЭМС, в которых часть функций выполняют элементы живых организмов (биомолекулы, бактерии и т. д.). Так как в отличие от биомоторов созданные человеком по базе их технической аналогии НЭМС могут функционировать в широком диапазоне температур (от низких температур до нескольких сотен градусов) и в различных агрессивных средах, то естественно, что в настоящее время один из главных мотивов, побуждающих нас к изучению живого вещества в наномасштабе — это мотив технологический [20].

О физических принципах теоретической электромеханики

В большинстве из современных исследований в области теоретических основ электротехники, особенно в комбинированных задачах моделирования процессов генерирования, передача и потребленик электрической энергии, как базовые понятия, рассматриваются с точки зрения основных положений бинарно-сопряженной электрофизики, где процессы преобразования электромагнитных полей зависят от топологических характеристик их функциональных структур [21—25].

При этом:

- анализ и синтез электротехнических систем с рабочим (динамическим) магнитным полем, в том числе и электроиндукционных (индуктивных) электромеханических преобразователей энергии (ЭМП), во всем диапазоне энергетического сектора осуществляется на базе обобщенного Лагранжа—Максвелловского пространства энергетического состояния и, следовательно, уравнений преобразования электромагнитного поля Фарадея—Максвелла;
- анализ и синтез электротехнических систем с рабочим (динамическим) электрическим полем, в том числе и магнитно-индукционных (емкостных) ЭМП, во всем диапазоне энергического спектра осуществляется на базе обобщенного бинарно-сопряженного пространства энергетического состояния и соответственной модификации системы уравнений Фарадея—Максвелла.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Если в Лагранжо—Максвелловской электродинамике емкостные ЭПМ с электродной конструкцией рассматриваются в разделе "электростатика", то с точки зрения принципов бинарно-сопряженной электродинамики они получают электродинамическое толкование и рассматриваются как одна из подсистем общего класса емкостных электромеханических преобразователей энергии [24].

Этот факт особенно ярко проявляется в сверхвысокочастотных микроминиатюрных ЭМП, где созданный индуцированным рабочим электрическим полем магнитный поток ψ^* создает высокочастотное напряжение $V^* = \frac{d\psi^*}{dt}$, генерирующий ток $I_1^* = G_D \frac{d\psi^*}{dt}$, дополнительно к току емкостной индукции $I_2^*(t) = -\frac{dQ^*}{dt}$, обусловленному непрерывным перераспределением электрических зарядов на электродах индуктора и якоря. Токи I_1^* и I_2^* соизмеримы по величине. При этом внутренняя проводимость емкостного микроминиатюрного

ЭМП определяется по формуле $G_D = \frac{dQ^*}{d\psi^*}$ [25].

Применение вышеуказанного подхода моделирования к электромеханическим системам аргументирует следующее обобщенное толкование терминов МЭМС и НЭМС. Определение 1. МЭМС — это многоэлементная динамическая система (совокупность) нелинейно взаимодействующих бинарно-сопряженных (электро-индукционных и магнитно-индукционных) микроминиатюрных электромеханических преобразований энергии (микроминиатюрных ЭМП).

Определение 2. НЭМС — это многоэлементная динамическая система нелинейно взаимодействующих бинарно-сопряженных электроиндукционных и магнитно-индукционных наноэлектромеханических преобразователей энергии (наноЭМП).

Если МЭМС как отдельный функциональный элемент может содержать наноЭМП, то попытки внедрения микроминиатюрных ЭМП в структуры НЭМС нарушают их характерные преимущества по сравнению с МЭМС.

Вопросы обобщенного физико-математического моделирования МЭМС

При вышеуказанной трактовке термина МЭМС их обобщенное физико-математическое моделирование можно осуществить на базе исследования динамических режимов и энергетических характеристик микроминиатюрных ЭМП исходя из интегрального принципа, [23—24], который выражается в следующих бинарно-сопряженных эквивалентных формах:

• для электроиндукционных (индуктивных) микроминиатюрных ЭМП

$$E_{B}(t)dt = \sum_{1}^{n} d\left(\oint m_{i} \mho_{i} dl_{i} + \int \int d\Psi_{i} dq_{i} \right), \qquad (1)$$

где n — число контуров тока; m_i — масса; \mho_i — скорость; q_i — электрический заряд; Ψ_i — магнитное потокосцепление *i*-го контура тока;

• для магнитно-индукционных (емкостных) микроминиатюрных ЭМП

$$E_{B}^{*}(t)dt = \sum_{1}^{h} d\left(\oint m_{j}^{*} \, \mho_{j}^{*} \, dl_{j} + \iint dQ_{j}^{*} \, d\psi_{j}^{*} \right), \qquad (2)$$

где h — число контуров напряжения; m_j^* — масса, \mho_j^* — скорость, Q_j^* — рабочее электрическое потокосцепление; ψ^* — магнитный поток, индуцированный рабочим электрическим полем для *j*-го контура напряжения.

В уравнениях (1) и (2) энергетические функции $E_B(t)$ и $E_B^*(t)$ характеризуют интенсивность взаимодействия ЭМП со внешней средой. В изолированных электромеханических телах $E_B = E_B^* = 0$.

Для удобства теоретического анализа динамических явлений, особенно при сложных взаимосвязанных электромагнитных контурах, целесообразно признаки энергетического состояния $\Psi(r, t)$, q(r, t) и $Q^*(r, t)$, $\psi^*(r, t)$ условно представлять в виде аксиальных обобщенных векторов:

$$\Psi = |\Psi|e_{\Psi}; \quad Q^* = |Q^*|e_{Q^*};$$

$$q = |q|e_q; \quad \psi^*|\psi^*|e_{\psi^*},$$
(3)

где e_{Ψ} , e_q , e_{Q^*} , e_{ψ^*} — единичные векторы, отражающие пространственную ориентацию соответствующих осей потокосцеплений.

В общем случае для сложных взаимосвязанных контуров микроминиатюрных ЭМП в формулах (1) и (2) целесообразно признаки энергетического состояния $\Psi(r, t)$ и $Q^*(r, t)$ представлять как функциональные зависимости от вектор-матриц токов — $I(r, t) = \dot{q}(r, t)$ и напряжений — $V^*(r, t) = \dot{\psi}^*(r, t)$ в форме следующих разложений:

$$\Psi(\dot{q}(r,t)) = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}\dot{q} + \frac{d^{2}\Psi}{d^{2}\dot{q}}\dot{q}^{2} + ...;$$

$$Q^{*}(\dot{\psi}^{*}(r,t)) = \frac{dQ^{*}}{d\dot{\psi}^{*}}\dot{\psi}^{*} + \frac{d^{2}Q^{*}}{d^{2}\dot{\psi}^{*}}\dot{\psi}^{*2} + ...$$
(4)

Из формул (4) в первом приближении получаем

$$\Psi(\dot{q}(r,t)) = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}\dot{q} + \dots = \hat{L_D}I + \dots;$$

$$Q^*(\dot{\psi}^*(r,t)) = \frac{dQ^*}{d\dot{\psi}^*}\dot{\psi}^* + \dots = \hat{C_D}V^* + \dots,$$
(5)

где $\widehat{L_D} = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}$ и $\widehat{C_D} = \frac{dQ^*}{d\dot{\psi}^*}$ — матрицы динамических индуктивностей и емкостей микроминиатюрных ЭМП.

Из формул (1)—(5) можно получить исходные уравнения электродинамики и электромеханики микроминиатюрных ЭМП в следующих векторноматричных формах:

• для индуктивных ЭМП

$$\frac{d\Psi}{dt} + \widehat{R_D}I = V_L;$$

$$F_{\Im M} = -\frac{d}{dx}W_L = -\frac{d}{dx}\left[I^{T}\frac{d\widehat{L_D}}{dx}I\right];$$

$$W_L = I^{T}\frac{d\widehat{L_D}}{dx}I,$$
(6)

где W_L — энергия рабочего магнитного поля; V_L — напряжение генерации внешних источников энергии; I — матрица тока проводимости; $I^{\rm T}$ — транспонированная матрица токов; $\widehat{R_D} = \frac{d\Psi}{dq}$ — матрица динамических значений внутренних сопротивлении; $F_{\rm ЭМ}$ — электромеханическая сила, действующая на подвижные части микроминиатюрных ЭМП;



Рис. 2. Обобщенное схематическое представление МЭМС: L — электроиндукционные (индуктивные) микроминиатюрные ЭМП; C — магнитно-индукционные (емкостные) микроминиатюрные ЭМП *Fig. 2. General introduction of MEMS:* L — *electroinductive (inductive) of me microminiature EEC;* C — *magneroinductive (capacitive) of the microminiature EEC*

• для емкостных ЭМП

$$\frac{dQ^{*}}{dt} + \widehat{G}_{D}V^{*} = I_{C}^{*};$$

$$F_{\mathfrak{M}}^{*} = -\frac{d}{dx^{*}}W_{C} = -\frac{d}{dx^{*}}\left[V^{*^{\mathsf{T}}}\frac{d\widehat{C}_{D}}{dx^{*}}V^{*}\right];$$

$$W_{C} = V^{*^{\mathsf{T}}}\frac{d\widehat{C}_{D}}{dx^{*}}V^{*},$$
(7)

где W_C — энергия рабочего электрического поля; I_C^* — токи генерации, поступающие во внешнюю цепь; V^{*T} — транспонированная матрица напряжений; $G_D = \frac{d\psi^*}{dQ^*}$ — матрица динамических значений внутренних проводимостей; $F_{_{\rm 3M}}^*$ — электромеханическая сила, действующая на подвижные части микроминиатюрных ЭМП.

Не нарушая общности, можно предположить, что рассматриваемая по определению 1 МЭМС, как сложная динамическая система, состоит из нелинейно взаимодействующих электроиндукционных (с числом — M) и магнитно-индукционных (с числом N) микроминиатюрных ЭМП (рис. 2).

Следовательно, в рассматриваемом случае динамическое поведение МЭМС можно описывать на базе корректировки основных теоретических положений принципа *наименьшего действия* для диссипативных систем в некотором $\langle M + N \rangle$ -мерном пространстве аксиальных обобщенных векторов (механических и электрофизических признаков энергетического состояния микроминиатюрных ЭМП) — (α , β) = (x^0 , P^0 ; q^0 , Ψ^0 ; ψ^{*0} , Q^{*0}) [26, 27], где приняты следующие обозначения:

 α — субвектор обобщенных механических и электрофизических координат МЭМС:

$$\alpha = (x^{0}, q^{0}, \psi^{*0});$$

$$x^{0} = (x_{L}, x_{C});$$

$$x_{L} = (x_{1}, x_{2}, ..., x_{M});$$

$$x_{C} = (x_{1}^{*}, x_{2}^{*}, ..., x_{N}^{*});$$

$$q^{0} = (q_{1}, q_{2}, ..., q_{M});$$

$$\psi^{*0} = (\psi_{1}^{*}, \psi_{2}^{*}, ..., \psi_{N}^{*});$$
(8)

β — субвектор обобщенных механических и электрофизических импульсов МЭМС:

$$\beta = (P^{0}, \Psi^{0}, Q^{0*});$$

$$P^{0} = (P_{L}, P_{C});$$

$$P_{L} = (P_{1}, P_{2}, ..., P_{M});$$

$$P_{C} = (P_{1}^{*}, P_{2}^{*}, ..., P_{N}^{*});$$

$$\Psi^{0} = (\Psi_{1}, \Psi_{2}, ..., \Psi_{M});$$

$$Q^{0*} = (Q_{1}^{*}, Q_{2}^{*}, ..., Q_{N}^{*}).$$
(9)

Согласно обобщенной формулировке *принципа* наименьшего действия для диссипативных систем, моделирование динамических режимов МЭМС можно осуществить в обобщенном пространстве энергетического состояния. Многомерное про-



Рис. 3. Траектория динамического режима МЭМС в многомерном пространстве энергетического состояния Fig. 2. The trajectory of MEMS dynamic mode in a multidimensional

Fig. 3. The trajectory of MEMS dynamic mode in a multidimensional space of the power state

странство (α , β) характеризуется определенной функцией энергетического состояния $-\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t)$ (функцией Лагранжа для данной МЭМС), при котором поведение системы между фиксированными положениями 1 (при $t = t_1$; $\alpha_1 = (x_1^0, q_1^0, \psi_1^{*0})$) и 2 (при $t = t_2$; $\alpha_2 = (X_2^0, q_2^0, \psi_2^{*0})$) (рис. 3) подчиняется *принципу экстремума полного действия*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t) dt;$$

$$\alpha(t) = \arg\min_{\alpha(t)} S;$$

$$\delta S = 0,$$
(10)

где действие *S* определяется как определенный интеграл-функционал от энергетической функции Лагранжа $\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t)$, выражающегося в форме разности между эффективной электрокинетической $T(\dot{\alpha}(t))$ и эффективной электропотенциальной $U(\alpha(t))$ энергиями на *траектории* динамического режима МЭМС в многомерном пространстве (α, β).

Из формул (4)—(10) получаются обобщенные уравнения Лагранжа второго рода, выражающегося в следующей векторно-матричной форме:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}}\right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}}\right) = F^0.$$
(11)

В уравнении (11) приняты следующие обозначения:

 $\dot{\alpha}(t)$ и $F^0(t)$ — субвекторы механических и электрофизических обобщенных скоростей и сил функциональных элементов МЭМС

$$\dot{\alpha}(t) = \left(I^0 = \frac{dq^0}{dt}; \quad V^{*0} = \frac{d\psi^{*0}}{dt}; \quad \mho_L^0 = \frac{dx_L}{dt}; \\ \mho_C^0 = \frac{dx_C}{dt}\right); \tag{12}$$

$$F^{0}(t) = \left(\Im = -\frac{d\Psi^{0}}{dt}; M^{*} = -\frac{dQ^{0*}}{dt}; F_{\text{Mex}} = \frac{dP^{0}}{dt}\right),$$

где Э — обобщенный вектор электродвижущих сил, действующих в индуктивных элементах МЭМС; M^* — обобщенный вектор магнитодвижущих сил, действующих в емкостных элементах МЭМС; F_{mex} — обобщенный вектор механических сил ((M + N)-мерный), действующих на подвижные элементы МЭМС.

В формуле (11) $\Phi(\dot{\alpha})$ — обобщенная диссипативная функция Релея — состоит из механических $\Phi_{\text{меx}}(\mho^0_L; \mho^0_C)$ и электрофизических $\Phi_{\mathfrak{II}}(I^0; V^{*0})$ частей:

$$\Phi(\dot{\alpha}) = \Phi_{M}(\mho_{l}) + \Phi_{\Im}(\mathcal{G}_{i}, V_{i}^{*}).$$
(13)

При приближениях (4) и (5) для $\Phi_{\Im}(I^0; V^{*0})$ имеем следующее выражение:

$$\Phi_{\Im \Pi}(I^0; V^{*0}) = -\frac{1}{2} (I^0 \hat{R_D} I^{0\mathrm{T}} + V^{*0} G_D V^{*0\mathrm{T}}).$$
(14)

Необходимый Лагранжиан для обобщенной модели МЭМС может быть построен с помощью введения нового, в данном случае ($M \times N$)-размерного тензора взаимодействия (взаимного влияния) между магнитными (электроиндукционными) и емкостными (магнитно-индукционными) функциональными элементами МЭМС:

$$\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0}) = \begin{bmatrix} K_M^N(q_1, \psi^{*1}) & \dots & K_M^N(q_1, \psi^{*N}) \\ \vdots & & \vdots \\ K_M^N(q_M, \psi^{*1}) & \dots & K_M^N(q_M, \psi^{*N}) \end{bmatrix}.$$
(15)

При этом обобщенную Лагранжеву функцию для МЭМС можно представить в следующей форме:

$$\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}_L + \mathcal{L}_C + \Delta \mathcal{L}_{LC}, \tag{16}$$

где $\Delta \mathcal{L}_{LC}$ — член Лагранжиана, учитывающий нелинейное электрофизическое взаимодействие между функциональными элементами системы электроиндукционного (индуктивного) и магнитно-индукционного (емкостного) действия.

В общем случае для комбинированного изучения динамических процессов МЭМС члены Лагранжиана в (16) определяются выражениями

$$\begin{split} \mathcal{L}_{L} &= (x_{L}, q^{0}, \dot{x}_{L}, \dot{q}^{0}, t) = \\ &= T_{L}(\dot{x}_{L}, \dot{q}^{0}, t) - U_{L}(x_{L}, q^{0}); \\ \mathcal{L}_{C} &= (x_{C}, \psi^{*0}, x_{C}, \dot{\psi}^{*0}, t) = \\ &= T_{C}(x_{C}, \dot{\psi}^{*0}, t) - U_{C}(x_{C}, q^{0}); \\ \Delta \mathcal{L}_{LC} &= \dot{q}^{0} \widehat{K_{N}^{M}}(q^{0}, \psi^{*0}) \dot{\psi}^{*0 \mathrm{T}}. \end{split}$$
(17)

В (17) T_L и T_C и U_L и U_C определяются выражениями

$$T_{L} = T_{L}^{M} + T_{L}^{\Im};$$

$$T_{C} = T_{C}^{M} + T_{C}^{\Im}$$
(18)

и соответственно

$$U_{L} = U_{L}^{M} + U_{L}^{\mathfrak{I}};$$

$$U_{C} = U_{C}^{M} + U_{C}^{\mathfrak{I}},$$
(19)

где

• T_L^M и T_C^M – энергии механических движений подвижных функциональных элементов МЭМС:

$$T_{L}^{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{M} m_{i} \dot{x}_{i}^{2};$$

$$T_{C}^{M} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N} m_{j}^{*} \dot{x}_{j}^{*2};$$
(20)

• T_L^{\Im} и T_C^{\Im} — соответственно электрокинетические энергии

$$T_{L}^{\mathfrak{9}} = \left(\sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{M} \dot{q}_{i} \widehat{L}_{ij} \dot{q}_{j}^{\mathsf{T}}\right) = q^{0} \widehat{L^{0}} q^{0\mathsf{T}};$$

$$T_{C}^{\mathfrak{9}} = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \dot{\psi}_{i}^{*} \widehat{C}_{ij} \dot{\psi}_{j}^{*\mathsf{T}}\right) = \psi^{0*} \widehat{C^{0}} \psi^{0*\mathsf{T}},$$

$$(21)$$

где $\widehat{L}^0 = \widehat{L}_{ij}$ — матрица собственных и взаимных индуктивностей, а $\widehat{C}^0 = \widehat{C}_{ij}$ — матрица собственных и взаимных емкостей функциональных элементов МЭМС;

• U_L^M и U_C^M — механическая энергия накопления; $U_L^{\mathfrak{B}}$ и $U_C^{\mathfrak{B}}$ — электрофизические потенциальные энергии накопления в индуктивных — L_{Hi} (i = 1, ..., M) и емкостных — C_{Hj} (j = 1, ..., M) статических элементах МЭМС:

$$U_{L}^{\mathfrak{B}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_{i} \widehat{L}_{Hi} q_{i}^{\mathsf{T}};$$

$$U_{C}^{\mathfrak{B}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{F} \psi_{j}^{*} \widehat{C}_{Hj} \psi_{j}^{*\mathsf{T}}.$$

$$(22)$$

Совместное решение системы уравнений (11) и (16)—(19) полностью определяет динамическое поведение обобщенной МЭМС в любых режимах взаимодействия функциональных элементов.

При этом уравнения динамики МЭМС определяются в следующей векторно-матричной форме:

• уравнения электродинамики

$$\frac{d}{dt}\Psi^{0} + \dot{q}^{0}\widehat{R_{D}} + \dot{\psi}^{*0}\frac{d\widehat{K_{N}^{M}}}{dt}\dot{\psi}^{*0^{\mathrm{T}}} + \\
+ \widehat{K_{N}^{M}}\frac{d^{2}\psi^{*0}}{dt^{2}} = \dot{\psi}_{CL}^{*0}; \\
\frac{dQ^{0*}}{dt} + \psi^{*0}\widehat{G_{D}} + \dot{q}^{0^{\mathrm{T}}}\frac{d\widehat{K_{N}^{M}}}{dt}\dot{q}^{0^{\mathrm{T}}} + \widehat{K_{N}^{M}}\frac{d^{2}q^{0}}{dt^{2}} = \dot{q}_{LC}^{0};$$
(23)

 уравнения электромеханических сил, действующих на функциональные элементы МЭМС,

$$F_{\mathfrak{M}}^{0} = \frac{d}{dx^{0}} [(\dot{q}^{0} \ \widehat{L^{0}} \ \dot{q}^{0\mathsf{T}}) + (\dot{\psi}^{*0} \ \widehat{C^{0}} \ \dot{\psi}^{*0\mathsf{T}}) + (\dot{q}^{0} \ \widehat{K_{N}^{M}} \ \dot{\psi}^{*0\mathsf{T}})], \qquad (24)$$

где \dot{q}_{LC}^0 и $\dot{\psi}_{CL}^{*0}$ — субвекторы токов и напряжений между емкостными и индуктивными функциональными элементами МЭМС:

$$\dot{q}_{LC}^{0} = (\dot{q}_{LC/1}, \dot{q}_{LC/2}, ..., \dot{q}_{LC/M});$$

$$\dot{\psi}_{CL}^{*0} = (\dot{\psi}_{CL/1}^{*}, \dot{\psi}_{CL/2}^{*}, ..., \dot{\psi}_{CL/N}^{*}).$$

$$(25)$$

Системы уравнения (23) и (24) носят универсальный характер для МЭМС всевозможной конструкции и их совместное решение полностью определяет динамическое поведение обобщенной модели МЭМС в любых режимах.

Для исследования МЭМС конкретной конструкции необходимо в задачах автоматизированного проектирования в этих уравнениях учесть все конструкционные особенности их функциональных элементов.

Следует отметить, что основные аналитические свойства элементов тензора взаимодействия $\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0})$ можно вкратце сформулировать так:

• элементы тензора $\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0})$ являются непрерывными функциями и имеют непрерывную производную $\frac{d}{dt} K_N^M(q_i, \psi^{*j})$ и удовлетворяют условиям

$$\lim_{q_{i} \to 0} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = \lim_{\psi_{j}^{*} \to 0} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = 0;$$

$$0 \le \left| K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) \right| \le k_{1};$$

$$\int_{0}^{q_{\max}\psi_{\max}^{*}} \int_{0}^{K_{N}^{M}} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) dq_{i} d\psi^{*j} \le k_{2},$$
(26)

где k_1 и k_2 — положительные величины.



Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема элементарной МЭМС: L_f — собственная индуктивность цепи возбуждения; L_s — собственная индуктивность цепи якоря; L_{fs} — взаимная индуктивность между индуктором и якорем; i_f — ток возбуждения; C_f — собственная емкость в цепи возбуждения; C_s — собственная емкость в цепи якоря; C_{fs} — взаимная емкость между индуктором и якорем; $R_{\rm H}$ — сопротивление внешней нагрузки Fig. 4. The equivalent circuit diagram of an elementary MEMS: L_f — self-inductance of the excitation circuit; L_s — inductance of the armature circuit; L_{fs} — mutual inductance between the inductor and the armature; i_f — excitation current; C_f — distributed capacitance in the field circuit; C_s — distributed capacity in the armature; $R_{\rm H}$ — external load resistance

При этом зависимости элементов тензора взаимодействия от конструктивных параметров МЭМС можно установить на базе теории планирования эксперимента [28, 29], представляя их в форме квадратичного разложения

$$K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) + \sum_{i=1}^{N} \beta_{i}q_{i} + \sum_{j=1}^{N} \mu_{j}\psi^{*j} + \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} \gamma_{ij}q_{i}\psi^{*j} + \dots,$$

$$i = 1, 2, \dots, M; \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

$$(27)$$

где β_i , μ_j , γ_{ij} , ... — коэффициенты квадратичной формы, определяемые конструктивными (структурными) особенностями функциональных элементов МЭМС.

Наглядным примером применения рассмотренных теоретических принципов обобщенного моделирования МЭМС является исследование его двухэлементной структуры (M = N = 1) как совмещенной системы простых (однофазных) индуктивных и емкостных микроминиатюрных ЭМП (рис. 4).

При стационарных связях, симметричных режимах и при весьма малых отклонениях от линейности (когда $\Delta \mathcal{L}_{LC} \ll \mathcal{L}_L$ и $\Delta \mathcal{L}_{LC} \ll \mathcal{L}_C$) в разложении (27) можно ограничиться только первым постоянным слагаемым:

$$K_N^M(q_i, \psi^{*j}) = \text{const} = K_0.$$
 (28)

При этом матрица K_N^M выражается в следующей форме:

$$\widehat{K_N^M} = K_0 \widehat{E} , \qquad (29)$$

где Ê — единичная матрица размерностью (2×2). Для указанной двухэлементной структуры МЭМС уравнение (23) выражается в форме:
уравнения для якорных цепей

 $\frac{d\Psi_s}{dt} + R_s \mathcal{I}_s + K_0 \frac{dV_s^*}{dt} = V_s;$ $\frac{dQ_s^*}{dt} + G_s V_s^* + K_0 \frac{d\mathcal{I}_s}{dt} = \mathcal{I}_s^*$ (30)

где

$$\Psi_{s} = L_{s}\mathcal{I}_{s} + L_{fs}i_{f};$$

$$Q_{s}^{*} = C_{s}V_{s}^{*} + C_{fs}V_{f}^{*};$$
(31)

 \mathcal{I}_s — ток генерации емкостного элемента;

• уравнения возбуждения для индукторных цепей

$$\frac{d\Psi_f}{dt} + i_f R_f = V_f;$$

$$\frac{dQ_f^*}{dt} + G_f V_f^* = i_f^*,$$
(32)

где

$$\Psi_f = L_f i_f + L_{sf} \mathcal{I}_s;$$

$$Q_f^* = C_f V_f^* + C_{sf} V_s^*;$$
(33)

• уравнение Кирхгофа для внешней нагрузки *R*_н

$$V_s = \mathcal{I}_s^* R_{\rm H}.$$
 (34)

Совместное решение системы уравнений (30)— (34) полностью определяет электродинамическое поведение микроминиатюрной индуктивно-емкостной ЭМП в любых режимах.

В [23] на базе уравнений (30)—(34) установлена возможность оптимизации рабочего режима индуктивного микроминиатюрного ЭМП с помощью емкостного ЭМП (или наоборот) с образованием параллельной (или последовательной) резонансной цепи. При этом управляющим параметром является матрица взаимодействия индуктивных и емкостных ЭПМ.

В фундаментальных исследованиях по физикоматематическому моделированию НЭМС рассматриваются следующие узловые вопросы:

- моделирование процессов энергопреобразования между функциональными элементами ("индуктором" и "якорем") наноЭМП;
- взаимодействие наноЭМП со внешней средой;
- рассмотрение наноЭМП в системе других наноструктур;

 как результат этих исследований — комплексное физико-математическое и компьютерное моделирование НЭМС [30].

Вопросы обобщенного физико-математического моделирования наноЭМП

Так как базовыми структурными ячейками для функциональных (исполнительных) элементов наноЭМП являются нанотрубки (как специальные связки нанопроволок) и нанопластинки, характерные размеры которых (диаметр D и толщина d соответственно) находятся в диапазоне действия квантовых эффектов, то при построении физикоматематических моделей энергопреобразования в наноструктурах необходимо исходные уравнения электроиндукционной и магнитно-индукционной электромеханики (уравнения преобразования электромагнитного поля *LC*-контура в подобластях индуктивности L и емкости C соответственно) корректировать основополагающими принципами квантовой электрофизики, учитывая следующий узловой фактор.

Наряду с имеющими в микросистемной электромеханике определяющее значение силами классического назначения (таких как сила трения, сила электрофизического взаимодействия и т. д.) в наносистемной электромеханике (на расстояниях порядка от 10 до 250 нм) доминирующее значение приобретает и обусловленное квантомеханическим эффектом Казимира сила Казимира—Лифшица во всех его проявлениях (так как в этих расстояниях давление, создаваемое эффектом Казимира, оказывается сравнимым с атмосферным) [31].

Большое перспективное фундаментальное и практическое значение эффекта Казимира (особенно в задачах развития компьютерных технологий) выявилось после обнаружения группой ученых Массачусетского технологического института (США) возможности возникновения отталкивающей силы Казимира между функциональными элементами сложной конфигурации (например, при взаимодействиях сферы и плоскости или взаимодействии более сложных объектов). При этом следует отметить, что в 2012 г. были созданы первые наноЭМП, в которых учитывается эффект Казимира [32].

Процессы энергопреобразования и соответственные энергетические характеристики электромеханических преобразователей энергии во всем диапазоне энергетических характеристик сильно зависят от топологических характеристик электрических и магнитных энергопередач их функциональных элементов.

Например, в макроЭМП этот факт выражается в следующих эквивалентных формах: 1. В машинах индуктивного типа без потерь в условиях сверхпроводимости фазных обмоток якоря (R = 0) при замыкании обмоток энергообмен между ротором и статором невозможен вследствие поляризации магнитного потока якоря (приемника энергии). При этом в сверхпроводящих обмотках якоря возникает такой противодействующий поток, что взаимный поток магнитного поля становится равным нулю (силовые линии магнитного поля возбуждения обходят якорные обмотки). Имеет место условие "вмороженности" магнитного

потока в якорной цепи $e_s(t) = \frac{d\Psi_s}{dt} = 0$, $\Psi_s = \text{const}$ и, соответственно, $\Psi_{fs} = L_{fs}i_s = 0$, $L_{fs} = 0$.

Для осуществления энергообмена в якорной цепи машин иметь $C_{\rm H} \neq 0$ или $R_{\rm H} \neq 0$ с образованием замкнутого контура напряжения (для изменения магнитного потокосцепления якорной цепи $d\Psi_s$) необходимо ввести в цепь катушки импульс напряжения $e_s(t)dt$.

2. Совершенно другой процесс происходит в емкостных машинах. При размыкании якорной цепи емкостной машины (в условиях абсолютной изоляции $R = \infty$) происходит поляризация электрического потока якоря. При этом в разомкнутой якорной цепи машины возникает такой противодействующий электрический поток (поток реакций), что взаимный поток сцепления между ротором и статором равен нулю. При абсолютной изоляции имеет место условие "вмороженности" пото-

ка электрического поля $i_s^*(t) = \frac{dQ_s^*}{dt} = 0; \ Q_s^* = \text{const}$

и, соответственно,
$$Q_{fs}^* = C_{fs}V_s^* = 0; C_{fs} = 0.$$

Для осуществления энергообмена необходимо в яркой цепи машины иметь $L_{\rm H} \neq 0$ или $R_{\rm H} \neq 0$ с образованием замкнутого контура тока (для изменения электрического потокосцепления якоря dQ_s^*) необходимо ввести в цепь якоря импульс тока $i_s(t)dt$ [33, 34].

Этот принцип более наглядное и фундаментальное значение приобретает для наноЭМП (соответственно и для НЭМС).

В наноЭМП замкнутые энергетические контуры энергопреобразования могут быть осуществлены с помощью:

 электропроводящих замкнутых нанотрубок для электроиндукционных наноЭМП (рис. 5, *a*);

• магнитно-проводящих замкнутых нанотрубок — для магнитно-индукционных наноЭМП (рис. 5, *б*). Следует отметить следующие важные обстоятельства.

1. Для электроиндукционных наноЭМП элементарным функциональным элементом энергопреобразования (базовой ячейкой) является замкнутая сверхэлектропроводящая нанотрубка, энергетиче-



Puc. 5. Схема замкнутых электропроводящих (a) и магнитнопроводящих (b) нанотрубок Fig. 5. The circuit of closed electroconductive (a) and magnetoconductive (b) nanotubes

ское состояние которой в фазовом пространстве обобщенных сил Лагранжа— Максвелла ($\Psi(t)$, q(t)) представляется неподвижной точкой устойчивости.

2. Аналогично для магнитно-индукционных наноЭМП элементарным функциональным элементом энергопреобразования (базовой ячейкой) является замкнутая сверхмагнитно-проводящая нанотрубка, энергетическое состояние которой в сопряженном фазовом пространстве ($Q^*(t), \psi^*(t)$) представляется неподвижной точкой устойчивости [35—38].

Наглядной иллюстрацией сказанному является биофизическое представление на уровне природных наноактюаторов. Например, рассматривая положения, которые могут занимать молекулы белков и нуклеиновых кислот, мы сталкиваемся с аналогичными топологическими характеристиками структур живой природы. Для энергообмена молекулы с внешней средой необходимо разорвать химические связи данного участка полимерной цепи. Энергетические затраты такого процесса довольно значительны, поэтому при достаточно низкой температуре и слабых воздействиях внешних электромагнитных полей вероятность разрыва молекулы мала [39].

Замкнутые электропроводящие и магнитнопроводящие нанотрубки в электроиндукционных и магнитно-индукционных подобластях энергопреобразования образуют вокруг себя двухсвязанные (взаимоохватывающие) пространства, энергетические состояния которых при слабых возмущениях внешних механических нагрузок, а также электромагнитных и тепловых полей (не нарушающих топологию наноструктуры и сверхпроводящее состояние) остаются неизменными.

Для осуществления энергообмена нанотрубок с внешней средой необходимо двухсвязанные пространства разбивать на односвязанные или рассматривать воздействие электромагнитных и тепловых полей, нарушающих сверхпроводящее состояние нанотрубок. В задачах физико-математического анализа процессов энергопреобразования в наноЭМП электропроводящие и магнитнопроводящие нанотрубки с открытым концом могут рассматриваться как квантово-механический аналог электромагнитного колебательного контура — *LCR*, геометрические параметры которого не поддаются точному измерению (характеризуются принципами квантовой электрофизики) [40].

Более глубокое применение разработанных теоретических принципов моделирования микроминиатюрных ЭМП (и МЭМС) для фи-

зико-математического (и соответственного компьютерного) моделирования нано-ЭМП (и НЭМС) — задача отдельных научно-исследовательских работ.

Список литературы

1. **Нанотехнологии** в электронике / Под. ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 446 с.

2. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологии. М.: Физматлит, 2008. 454 с.

3. Кошков А. Н., Назаров Ю. Ф., Ибрагимов Н. М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Академия. 2009. 238 с. 4. Караян Г. С., Гандилян С. В., Гандилян В. В. Нанотех-

нология в современной электромеханике // Электричество. 2013. № 3. С. 2—9.

5. Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Копьев П. С., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н., Сирус Р. А. Наноматериалы и нанотехнологии // Микросистемная техника. 2005. № 8. С. 3—13.

6. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уиль-ямса и П. Аливисатоса: Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.

7. Нанобиотехнология биомиметических мембран // Под. ред. Дональд К. Мартин. М.: Научный мир. 2012. 210 с.

8. Сарычев А. Г., Шалаев В. М. Электродинамика метаматериалов. М.: Научный мир. 2011. 221 с.

9. Варадан В., Виной К., Джозе К. ВЧ МЭМС и их применение. М.: Техносфера. 2004. 263 с.

10. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. 323 с.

11. **Lew H. S.** Electro-Tension and Torgue in Biological Membranec Modelled as a Dipole Sheet // Fluid Conductors. — Biomechanics. 1972. Vol. 5, N. 4. P. 126–132.

12. **Минкин В. И.** Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия // Российский химический журнал. 2004. Т. 44, № 6. С. 3–13.

13. **Knobel R., Cleland A.** New NEMS device // Nature. 2003. Vol. 424. P. 291–295.

14. **Харрис П.** Углеродные нанотрубки и родственные структуры: Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.

15. **Нано-** и макросистемная техника: от исследований к разработкам / Под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. 361 с.

16. **Паун Г., Розенберг Г., Салома А.** ДНК-компьютер. М.: Мир. 2004. 524 с.

17. **Татаренко Н. И., Кравченко В. Ф.** Автоэмиссионные нанострутуры и приборы на их основе. М.: Физматлит, 2006. 192 с.

18. **Лукашин А. В., Елисеев А. А.** Применение функциональных наноматериалов (МЭМС, НЭМС, наноэлектроника). М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова. 2007. 57 с.

19. Пул Ч. Мир материалов и технологий (Нанотехнологии). М.: Техносфера. 2004. 352 с.

20. Kocherginsky N. M., Moshkovsky Y. S., Osak I. S., and **Piruzian L. A.** The model of biological membrane for the investigation of biologically active compounds. 1983. USSR Patent # 1043564.

21. Уайт Д. С., Вудсон Г. Х. Электромеханическое преобразование энергии. М.-Л.: Энергия. 1964. 528 с.

22. Иосифьян А. Г. Эволюция физических основ электротехники и электродинамики // Электричество. 1987, № 12; 1989, № 9. С. 19—26.

23. Копылов И. П., Гандилян С. В., Гандилян В. В. Некоторые вопросы обобщенного физико-математического моделирования электромеханических преобразователей энергии // Электротехника. 1998. № 9. С. 25–40.

24. **Serafi A. M., Kar N. C.** Methods for determining the intermediate-axis saturation characteristics of salient-pole synchronous machines from the measurement d-axis characteristics // IEEE Transactions on Energy Conversion. 2005. Vol. 20, N. 1. P. 197–206.

25. **Sobczyk T. J.** Application of higher order forms for the description of electromechanical energy converters // Archives of Electrical Engineering, PWN, Warsaw, 2011. Vol. 60, N. 1. P. 142–149.

26. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1988. Т. 1, 2. 336 с.

27. Фейман Р., Лейстон Р., Сэндс М. Феймановские лекции по физике. М.: Эдиториал УРСС. 2004. Т. 6. 361 с.

28. Сидняев Н. И., Вилисова Н. Т. Введение в теорию планирования эксперимента. М.: Изд.-во МГТУ им Н. Э. Баумана. 2011. 241 с. 29. Копылов И. П. Математическое моделирование электромеханических преобразователей энергии. М.: Высшая школа. 2001. 389 с.

30. **Яфаров Р. К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит. 2009. 215 с.

31. Lamoreaux S. K. Demonstration of the Casimir Force in the 0,6 to 6 pm Range // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78, N. 1. P. 186–193.

32. Вшивков С. А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. М.: Высшая школа. 2012. 116 с.

33. Кадомцев В. В. Перезамыкание магнитных силовых линий // УФН. 1987. Т. 151. С. 172—184.

34. Криогенные электрические машины / Под. ред. Н. Н. Шереметьевского. М.: Энергоатомиздат, 1985. 207 с. 35. Воронов В. К., Подоплелов А. В., Сагдеев Р. З. Физи-

ческие основы нанотехнологии. М.: Изд-во УРСС. 429 с.

36. **Чечнин Н. Г.** Магнитные наноструктуры и их применение. М.: Грант Виктория ТК. 2006. 166 с.

37. **Фраерман А. А.** Магнитные состояния и транспортные свойства ферромагнитных наноструктур // УФН. 2012. Т. 182, № 12. С. 345–351.

38. **Пятаков А. П., Звездин А. К.** Магнитноэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182, № 12. С. 593-620.

39. Ulrich A. S. Biophysical aspects of using liposomes as olelivery vehicles // Bioscience Reports. 2002. Vol. 22, N. 2. P. 328–334.

40. **Стишков С. М.** Квантовые фазовые переходы // УФН. 2004. Т. 171. № 8. С. 853—860.

41. **Берри Р. С., Смирнов Б. М.** Фазовые переходы в кластерах различных типов // УФН. 2009. Т. 181, № 2. С. 147—177. 42. **Копаев Ю. В.** Тороидные упорядочения в кристаллах // УФН. 2009. Т. 181, № 11. С. 1175—1190.

S. V. Gandilyan, Ph. D., Director, angastroi@mail.ru, Armelektromarsh Co., Yerevan, Armenia

Several Issues of Generalized Physical and Mathematical Modeling of Micro- and Nanoelectromechanical Systems (MEMS and NEMS)

In the article the modern state of the electromechanical science is briefly reviewed, and certain prospective application fields of the newest achievements in nanoscience and nanotechnology are considered in those areas of human vital activities (from medicine up to space exploration), the scientific-technical progress in which is based on a comprehensive use of the electromechanical energy converters.

The research considers some of the key issues (topical points, nodal points) of the generalized (combined) physical and mathematical modeling of microminiature and nanoelectomechanical systems (MEMS and NEMS).

A new generalized approach is proposed to the research of the dynamic and energetic performance of MEMS and NEMS, as complex dynamic systems with binarily conjugated subsystems.

The presented theoretical principles and models are used as the basis for research of the electrophysical characteristics of the biological nanostructures.

Keywords: microminiature electromechanics, nanoelectomechanics, MEMS and NEMS, binarily conjugated systems, selforganization, electrobiology, magnetobiology

Dedicated to the 110th anniversary of Academician Andronicus Gevondovich Iosif'yan

Introduction

The microsystem electromechanics, which promises a revolutionary change in the most important areas of human life (medical and food industry, energetics, robotics, aerospace and military equipment, information and computer technologies, genetics), is being developed in the leading research centers of the developed countries (the USA, Japan, EU, Russia, China and others).

The basic objects of study are the micro-miniature electro-mechanical systems (MEMS) and nanoelectromechanical systems (NEMS) (fig. 1). The system analysis of basic research in the physicalmathematical simulation and technological manufacturing of MEMS and NEMS at the turn of XX and XXI centuries are shown in the numerous Russian and foreign publications [1-10].

According to the experts, progress in the development of theories and models of the microcosm (respectively in microsystem electromechanics) is mainly achieved by using of more powerful computer software, and to a much lesser extent of rise of novel theoretical concepts and models.

Improvement of theoretical constructs and models, indepth study of electromagnetic and thermal fields, improvement of the numerical methods for study of the transient electrophysical processes in tasks of the computer-aided design of MEMS and NEMS [11–14] are important for further development of microsystem electromechanics (especially at the nanoscopic level).

An approach to solving of some issues of the generalized physical and mathematical simulation that take into account a large number of factors that determine the dynamic and energetical characteristics of MEMS and NEMS is given in this work.

On the assumption of the basic theoretical and technological principles of the electromechanical science and microelectronics, a clear physical and mathematical interpretation of the "MEMS" and "NEMS" terms and their classification by dynamic and functional characteristics can be considered as the paramount.

Classification of MEMS and NEMS

From a technological point of view, the MEMS is a set of electronic and mechanical components, made in the same technological cycle on the basis of group techniques. A variety of devices, circuits, equipment and subsystems in which the dynamic processes of energy production have electromechanical nature, and the structural functional elements have a size (at least in one direction) of $0,1 \ \mu m < l < 0,1 \ mm$, can be a MEMS part or a finished MEMS product.

In the case of use of the nanotechnologies and nanomaterials in microsystem electromechanics it is necessary to use the term "nanosystems electromechanics".

This it is subject to the cases, where the size and power of the electromechanical energy converters have a power commensurate with a power of the biological energy transformations (the merging of the smallest man-made devices and the largest molecules of living organisms occurs). One of the strategic directions of modern nanoscience — nanoelectromechanics dominates at this level of power, which considers the electromechanical systems with the size of the structural elements (at least in one direction) of 10 nm $\leq l \leq 100$ nm.

The recently discovered organized nanostructures of a material (nanotubes, molecular motors, DNA complexes, quantum wells, molecular switches, etc.) or their subsystems can be a NEMS part or a finished NEMS product [15–17].

Despite the similar characteristics of MEMS and NEMS for use in microsystem engineering, the analysis reveals their fundamental difference in the key features of dynamic and energetic states.

The main features of MEMS and NEMS are as the following:

- If in MEMS, the miniaturization of functional elements, obeying the laws of microsystem engineering, can be achieved with the help of models and "from up to down" technology (top-bottom manufacturing), which in implicit form assume that the reduction of size of structures does not affect on their properties and functioning; in production of the nanosystem equipment and NEMS, the primary importance take the technology "from bottom to top" (bottom-up manufacturing), which basis serves the atomic and molecular synthesis (molecular assembly or nuclear assembly).
- Since the dynamic conversion of the electromagnetic field in MEMS is caused by the gravity (inertia) of the micromechanical elements, their physical-mathematical simulation can be performed using the classical laws of elec-

trophysics of Faraday-Maxwell and the classical theory of electrical circuits.

- Since the gravity in nanosystem engineering (NEMS) is negligible in comparison with the forces of chemical bonding of interatomic and intermolecular influence, the laws of classical electrophysics and the theory of electrical circuits should be adjusted in accordance with the laws of quantum theory in problems of physical and mathematical simulation of NEMS.
- If the products of the microsystem technology in the field of MEMS by structure have purely technical nature, the studies appear in the nanosystem technique which establish the possibility of creation of NEMS products combining technical and natural functional elements, which acting harmoniously [18, 19].
- On the basis of imitation of natural analogues (e. g., using the capabilities and functional properties of biological nanostructures), the work is conducted on creation of NEMS, in which the elements of living organisms carry out some functions (biomolecules, bacteria, etc.). Unlike to bio-engines, NEMS created by a man on the basis of their technical analogies can operate over a wide temperature range (from low to several hundred degrees) and in various corrosive environments. Naturally, the technological motivation is one of the main reason for study of the living matter at the nanoscale level [20].

About the physical principles of theoretical electromechanics

The most of state-of-the-art research in the field of theoretical foundations of electromechanics, especially in combined problems of simulation of the generation, transmission and consumption of electrical energy, the basic concepts are considered from the point of view of the main provisions of a binary-conjugated electrophysics, where processes of transformation of the electromagnetic fields depend on the topological characteristics of their functional structures [21–25]. Wherein:

- analysis and synthesis of electrotechnical systems with a working (dynamic) magnetic field, including electric induction (inductive) electromechanical energy converters (EEC) in the entire range of the energy sector is carried out on the basis of generalized Lagrange-Maxwell space of energy state and equations of conversion of the electromagnetic field of Faraday-Maxwell;
- analysis and synthesis of electrotechnical systems with a working (dynamic) electric field, including magneto-inductive (capacitive) EEC in the entire range of the energy spectrum is carried out on the basis of generalized binaryconjugated space of energy state and modification of Faraday-Maxwell system of equations.

An important fact should be noted. If the capacitive EEC with electrode design in Lagrange-Maxwell's electrodynamics are considered in section "electrostatics", so from the point of view of the principles of binary-conjugated electrodynamics they get electrodynamic interpretation and are regarded as one of the subsystems of capacitive electromechanical energy converters [24].

This fact is evident in the super-high-frequency microminiature EEC, where the magnetic flux ψ^* made by an induced working electric field creates a high-frequency voltage

$$V^* = \frac{d\psi^*}{dt}$$
, generating current $I_1^* = G_D \frac{d\psi^*}{dt}$ in addition to

the current of capacitive induction $I_2^*(t) = -\frac{dQ^*}{dt}$, caused by the continuous redistribution of electric charges on the electrodes of the inductor and the armature. Currents I_1^* and I_2^* are comparable in magnitude. At this, the internal dynamical conductivity of the capacitive subminiature EEC is given by

the formula
$$G_D = \frac{dQ^*}{d\psi^*}$$
 [25]

Application of the above mentioned simulation approach to the electromechanical systems argues the following generalized interpretation of "MEMS" and "NEMS" terms.

Definition 1. MEMS is a multielemental dynamic system (complex) of nonlinearly interacting binary-conjugated (electric- and magneto-induction) microminiature electromechanical energy converters (microminiature EEC).

Definition 2. NEMS is a multielemental dynamic system of nonlinearly interacting binary-conjugated electric- and magneto-induction nanoelectromechanical energy converters (nano-EEC).

If MEMS may contain nano-EEC, attempts to introduce microminiature EEC into NEMS structures violate their advantages in comparison to MEMS.

Issues of the generalized physical-mathematical simulation of MEMS

With the given interpretation of "MEMS" term, their generalized physical-mathematical simulation can be carried out on the basis of studies of dynamic modes and energy characteristics of the microminiature EEC based on the integral principle [23–24], which is expressed in the following binaryconjugated forms:

for electroinduction (inductive) microminiature EEC

$$E_{B}(t)dt = \sum_{1}^{n} d\left(\oint m_{i} \mho_{i} dl_{i} + \iint d\Psi_{i} dq_{i} \right), \tag{1}$$

where n – number of circuits; m_i – weight; U_i – speed; q_i – electric charge; Ψ_i – magnetic flux linkage of the *i*-th circuit;
for magneto-induction (capacitive) microminiature EEC

$$E_B^*(t)dt = \sum_{1}^{h} d\left(\oint m_j^* \, \mho_j^* \, dl_j + \, \iint d\, Q_j^* \, d\psi_j^* \, \right), \tag{2}$$

where h — number of voltage circuits; m_j^* — weight; U_j^* — speed; Q_j^* — working electrical linkage; ψ^* — magnetic flux induced by the working electric field of the *j*-th voltage circuit.

The energetical functions $E_B(t)$ and $E_B^*(t)$ in equations (1) and (2) are characterized by the intensity of interaction of EEC with the external environment. In isolated electrome-chanical bodies $E_B = E_B^* = 0$.

For the convenience of analysis of the dynamic phenomena, especially in complex interrelated electromagnetic circuits, it is advisable the signs of energy state $\Psi(r, t)$, $q(r, t) \bowtie Q^*(r, t)$, $\psi^*(r, t)$ to conditionally represent in the form of axial generalized vectors:

$$\Psi = |\Psi|e_{\Psi}; \quad Q^* = |Q^*|e_{Q^*}; \\ q = |q|e_q; \quad \psi^*|\psi^*|e_{\psi^*},$$
(3)

where e_{Ψ} , e_q , e_{Q^*} , e_{Ψ^*} — the unit vectors, reflecting the spatial orientation of the respective axis of flux linkages.

In general case for complex interconnected circuits of the microminiature EEC in the formulas (1) and (2) it is advisable

to represent the signs of energy state $\Psi(r, t)$ and $Q^*(r, t)$ as a function of the vector-matrix of currents $-I(r, t) = \dot{q}(r, t)$ and voltages $-V^*(r, t) = \dot{\psi}^*(r, t)$ in the form of expansions:

$$\Psi(\dot{q}(r,t)) = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}\dot{q} + \frac{d^{2}\Psi}{d^{2}\dot{q}}\dot{q}^{2} + ...;$$

$$Q^{*}(\dot{\psi}^{*}(r,t)) = \frac{dQ^{*}}{d\dot{\psi}^{*}}\dot{\psi}^{*} + \frac{d^{2}Q^{*}}{d^{2}\dot{\psi}^{*}}\dot{\psi}^{*2} + ...$$
(4)

In the first approximation from (4) we get:

$$\Psi(\dot{q}(r,t)) = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}\dot{q} + \dots = \hat{L}_{D}I + \dots;$$

$$Q^{*}(\dot{\psi}^{*}(r,t)) = \frac{dQ^{*}}{d\dot{\psi}^{*}}\dot{\psi}^{*} + \dots = \hat{C}_{D}V^{*} + \dots,$$
(5)

where $\hat{L_D} = \frac{d\Psi}{d\dot{q}}$ and $\hat{C_D} = \frac{dQ^*}{d\dot{\psi}^*}$ — the matrixes of the dynamic inductances and capacitances of the microminiature EEC.

From (1)—(5) we can obtain the source equations of electrodynamics and electromechanics of the microminiature EEC in the vector-matrix form:

• for inductive EEC

$$\frac{d\Psi}{dt} + \widehat{R_D}I = V_L;$$

$$F_{\mathfrak{M}} = -\frac{d}{dx}W_L = -\frac{d}{dx}\left[I^{\mathsf{T}}\frac{d\widehat{L_D}}{dx}I\right];$$

$$W_L = I^{\mathsf{T}}\frac{d\widehat{L_D}}{dx}I,$$
(6)

where W_L — energy of the working magnetic field; V_L voltage of generation of the external power supply; I — matrix of conduction currents; $I^{\rm T}$ — transposed currents matrix; $\widehat{R_D} = \frac{d\Psi}{dq}$ — matrix of the dynamic values of internal resistances; $F_{\rm 3M}$ — electromechanical force acting on the movable parts of the microminiature EEC;

• for capacitive EEC

$$\frac{d\underline{Q}^{*}}{dt} + \widehat{G}_{D}V^{*} = I_{C}^{*};$$

$$F_{_{\mathfrak{I}M}}^{*} = -\frac{d}{dx^{*}}W_{C} = -\frac{d}{dx^{*}}\left[V^{^{*T}}\frac{d\widehat{C}_{D}}{dx^{*}}V^{*}\right];$$

$$W_{C} = V^{^{*T}}\frac{d\widehat{C}_{D}}{dx^{*}}V^{*},$$
(7)

where W_C — energy of the working electric field; I_C^* — generation currents coming into the external circuit; V^{*T} — transposed stress matrix; $\hat{G}_D = \frac{dQ^*}{d\psi^*}$ — matrix of dynamic internal conductivities; $F_{_{3M}}^*$ — electromechanical force acting on the movable parts of the microminiature EEC.

Without loss of generality, we can assume that MEMS, considered by definition 1 as a complex dynamic system consists of nonlinearly interacting electro-induction (with the

number of M) and magneto-induction (with the number N) microminiature EEC (fig. 2).

Therefore, in the considered case, the dynamic behavior of MEMS can be described on the basis of adjustment of the theoretical aspects of the least-action principle for dissipative systems in a certain $\langle M + N \rangle$ — dimensional space of the axial generalized vectors (mechanical and electrophysical features of the energy state of the microminiature EEC) — (α , β) = (x^0 , P^0 ; q^0 , Ψ^0 ; ψ^{*0} , Q^{*0}) [26, 27], where the following labeling is accepted:

 α — sub-vector of the generalized mechanical and electrophysical coordinates of MEMS:

$$\alpha = (x^{0}, q^{0}, \psi^{*0});$$

$$x^{0} = (x_{L}, x_{C});$$

$$x_{L} = (x_{1}, x_{2}, ..., x_{M});$$

$$x_{C} = (x^{*}_{1}, x^{*}_{2}, ..., x^{*}_{N});$$

$$q^{0} = (q_{1}, q_{2}, ..., q_{M});$$

$$\psi^{*0} = (\psi^{*}_{1}, \psi^{*}_{2}, ..., \psi^{*}_{N});$$
(8)

 β — sub-vector of the generalized mechanical and electrophysical MEMS impulses:

$$\beta = (P^{0}, \Psi^{0}, Q^{0^{*}});$$

$$P^{0} = (P_{L}, P_{C});$$

$$P_{L} = (P_{1}, P_{2}, ..., P_{M});$$

$$P_{C} = (P_{1}^{*}, P_{2}^{*}, ..., P_{N}^{*});$$

$$\Psi^{0} = (\Psi_{1}, \Psi_{2}, ..., \Psi_{M});$$

$$Q^{0^{*}} = (Q_{1}^{*}, Q_{2}^{*}, ..., Q_{N}^{*}).$$

$$(9)$$

According to the generalized formulation of the least-action principle for dissipative systems, simulation of the dynamic modes of MEMS can be done in the generalized space of energy state. Multi-dimensional space (α , β) is characterized by a certain function of the energy state — $\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t)$ (Lagrange function for this MEMS), where the behavior of the system between the fixed positions 1 (at $t = t_1$; $\alpha_1 = (x_1^0, q_1^0, \psi_1^{*0})$) and 2 (at $t = t_2$; $\alpha_2 = (X_2^0, q_2^0, \psi_2^{*0})$) (fig. 3) is subjected to the *principle of extremum of full effect*

$$S = \iint_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t) dt;$$

$$\alpha(t) = \arg\min_{\alpha(t)} S;$$

$$\delta S = 0,$$
(10)

where the action *S* is defined as an integral-functional of the energy function of Lagrange function $-\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, t)$ expressed in the form of the difference between the effective electrokinetic $-T(\dot{\alpha}(t))$ and an effective electropotential $-U(\alpha(t))$ energies on the trajectory of the dynamic regime of MEMS in a multidimensional space (α, β) .

(4)—(10) give the generalized Lagrange equations of the second kind, which is expressed in vector-matrix form:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}}\right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}}\right) = F^0.$$
(11)

In (11), the following labeling is accepted:

 $\dot{\alpha}(t)$ and $F^0(t)$ — the subvectors of mechanical and electrophysical generalized velocities and forces of the functional elements of MEMS

$$\dot{\alpha}(t) = \left(I^{0} = \frac{dq^{0}}{dt}; V^{*0} = \frac{d\psi^{*0}}{dt}; \mho_{L}^{0} = \frac{dx_{L}}{dt}; \mho_{C}^{0} = \frac{dx_{C}}{dt}\right);$$

$$F^{0}(t) = \left(\Im = -\frac{d\Psi^{0}}{dt}; M^{*} = -\frac{dQ^{0*}}{dt}; F_{\text{Mex}} = \frac{dP^{0}}{dt}\right),$$

$$(12)$$

where \Im — the generalized vector of electromotive forces operating in the inductive elements of MEMS; M^* — generalized vector of the magnetomotive forces acting in the magnetodischarging structures of MEMS; F_{Mex} — generalized vector of mechanical forces ((M + N)-dimensional), acting on the movable elements of MEMS.

In (11), $\Phi(\dot{\alpha})$ — the generalized Rayleigh dissipative function consists of mechanical $\Phi_{\text{Mex}}(\mho^0_L; \mho^0_C)$ and electrophysical $\Phi_{\Im}(I^0; V^{*0})$ parts:

$$\Phi(\dot{\alpha}) = \Phi_M(\mho_l) + \Phi_{\Im}(\mathcal{I}_i, V_j^*).$$
(13)

In approximations (4) and (5) for $\Phi_{\Im\Pi}(I^0; V^{*0})$ we have the expression

$$\Phi_{\Im \Pi}(I^0; V^{*0}) = -\frac{1}{2} \left(I^0 \hat{R_D} I^{0\mathsf{T}} + V^{*0} G_D V^{*0\mathsf{T}} \right).$$
(14)

The required Lagrangian for the generalized MEMS model can be built with the new, in this case $(M \times N)$ -dimension interaction tensor (of mutual influence) between the magnetic (electric-induction) and capacitive (magneto-induction) functional elements of MEMS:

$$\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0}) = \begin{bmatrix} K_M^N(q_1, \psi^{*1}) & \dots & K_M^N(q_1, \psi^{*N}) \\ \vdots & & \vdots \\ K_M^N(q_M, \psi^{*1}) & \dots & K_M^N(q_M, \psi^{*N}) \end{bmatrix}.$$
 (15)

The generalized Lagrange function for MEMS can be represented in the form of:

$$\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}_L + \mathcal{L}_C + \Delta \mathcal{L}_{LC},\tag{16}$$

where $\Delta \mathcal{L}_{LC}$ — a member of the Lagrangian that takes into account the nonlinear electrophysical interaction between the functional elements of the system of electro-induction (inductive) and magneto-inductive (capacitive) action.

In general case for a complex study of dynamic processes of MEMS, the members of the Lagrangian in (16) are given by the following equations

$$\begin{split} \mathcal{L}_{L} &= (x_{L}, q^{0}, \dot{x}_{L}, \dot{q}^{0}, t) = T_{L}(\dot{x}_{L}, \dot{q}^{0}, t) - U_{L}(x_{L}, q^{0}); \\ \mathcal{L}_{C} &= (x_{C}, \psi^{*0}, x_{C}, \dot{\psi}^{*0}, t) = \\ &= T_{C}(x_{C}, \dot{\psi}^{*0}, t) - U_{C}(x_{C}, q^{0}); \\ \Delta \mathcal{L}_{LC} &= \dot{q}^{0} \widehat{K_{N}^{M}}(q^{0}, \psi^{*0}) \dot{\psi}^{*0^{\mathrm{T}}}. \end{split}$$

$$(17)$$

In (17), T_L , T_C , U_L and U_C are given by the following equations

$$T_{L} = T_{L}^{M} + T_{L}^{\Im};$$

$$T_{C} = T_{C}^{M} + T_{C}^{\Im}$$
(18)

and correspondingly

$$U_L = U_L^M + U_L^{\mathfrak{B}};$$

$$U_C = U_C^M + U_C^{\mathfrak{B}},$$
(19)

where

• T_L^M and T_C^M are the energies of the mechanical motion of the movable functional elements of MEMS:

$$T_{L}^{M} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{M} m_{i} \dot{x}_{i}^{2};$$

$$T_{C}^{M} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N} m_{j}^{*} \dot{x}_{j}^{*2};$$
(20)

• $T_L^{\mathfrak{B}}$ and $T_C^{\mathfrak{B}}$ – the electrokinetic energies

$$T_{L}^{\mathfrak{B}} = \left(\sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{M} \dot{q}_{i} \widehat{L}_{ij} \dot{q}_{j}^{\mathsf{T}}\right) = q^{0} \widehat{L^{0}} q^{0\mathsf{T}};$$

$$T_{C}^{\mathfrak{B}} = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \dot{\psi}_{i}^{*} \widehat{C}_{ij} \dot{\psi}_{j}^{*\mathsf{T}}\right) = \psi^{0*} \widehat{C^{0}} \psi^{0*\mathsf{T}},$$

$$(21)$$

where $\widehat{L}^0 = \widehat{L}_{ij}$ — matrix of self and mutual inductances, and $\widehat{C}^0 = \widehat{C}_{ij}$ — matrix of self and mutual capacitance of MEMS functional elements;

U_L^M and U_C^M – mechanical stacking energy; U_L⁹ and U_C⁹ – electrophysical potential stacking energies in inductive – L_{Hi} (i = 1, ..., M) and capacitive – C_{Hj} (j = 1, ..., M) static elements of MEMS:

$$U_L^{\mathfrak{B}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \widehat{L}_{Hi} q_i^{\mathsf{T}};$$

$$U_C^{\mathfrak{B}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{F} \psi_j^* \widehat{C}_{Hj} \psi_j^{*\mathsf{T}}.$$
(22)

The joint solution of (11) and (16)-(19) completely determines the dynamic behavior of generalized MEMS in all modes of interaction of functional elements.

At this, the equations of MEMS dynamics are defined in the vector-matrix form:

electrodynamics equations

$$\frac{d}{dt}\Psi^{0} + \dot{q}^{0}R_{D} + \dot{\psi}^{*0}\frac{d\widehat{K_{N}^{M}}}{dt}\dot{\psi}^{*0T} + \widehat{K_{N}^{M}}\frac{d^{2}\psi^{*0}}{dt^{2}} = \dot{\psi}_{CL}^{*0};$$

$$\frac{dQ^{0*}}{dt} + \psi^{*0}G_{D} + \dot{q}^{0T}\frac{d\widehat{K_{N}^{M}}}{dt}\dot{q}^{0T} + \widehat{K_{N}^{M}}\frac{d^{2}q^{0}}{dt^{2}} = \dot{q}_{LC}^{0};$$
(23)

• equation of the electromechanical forces acting on the functional elements of MEMS

$$F_{_{\rm 3M}}^{0} = \frac{d}{dx^{0}} [(\dot{q}^{0} \ \hat{L^{0}} \ \dot{q}^{0_{\rm T}}) + (\dot{\psi}^{*0} \ \hat{C}^{0} \ \dot{\psi}^{*0_{\rm T}}) + (\dot{q}^{0} \ \hat{K_{N}^{M}} \ \dot{\psi}^{*0_{\rm T}})], \qquad (24)$$

where \dot{q}_{LC}^0 and $\dot{\psi}_{CL}^{*0}$ — sub-vectors of the currents and voltages between the capacitive and inductive functional elements of MEMS:

$$\dot{q}_{LC}^{0} = (\dot{q}_{LC/1}, \dot{q}_{LC/2}, ..., \dot{q}_{LC/M});
\dot{\psi}_{CL}^{*0} = (\dot{\psi}_{CL/1}^{*}, \dot{\psi}_{CL/2}^{*}, ..., \dot{\psi}_{CL/N}^{*}).$$
(25)

The systems of equations (23) and (24) have the universal character for MEMS of all kinds of design and their joint solution completely determines the dynamic behavior of the generalized model of MEMS in all modes.

To investigate MEMS of a specific design it is necessary in the tasks of computer-aided design to take into account all the structural features of their functional elements in these equations.

It should be noted that the basic analytical properties of the elements of the interaction tensor $\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0})$ can be summarized as:

• elements of the tensor $\widehat{K_N^M}(q^0, \psi^{*0})$ are continuous functions and have continuous derivative $\frac{d}{dt} K_N^M(q_i, \psi^{*j})$ and satisfy the following conditions

$$\lim_{q_{i} \to 0} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = \lim_{\psi_{j}^{*} \to 0} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = 0;$$

$$0 \le \left| K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) \right| \le k_{1};$$

$$\int_{0}^{q_{\max}\psi_{\max}^{*}} \int_{0}^{K_{N}^{M}} K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) dq_{i} d\psi^{*j} \le k_{2},$$
(26)

where k_1 and k_2 — the positive values.

At the same time, dependence of the elements of the interaction tensor on MEMS design parameters can be revealed on the basis of the experimental design theory [28, 29], presenting them in the form of a quadratic expansion

$$K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) = K_{N}^{M}(q_{i}, \psi^{*j}) + \sum_{i=1}^{N} \beta_{i}q_{i} + \sum_{j=1}^{N} \mu_{j}\psi^{*j} + \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} \gamma_{ij}q_{i}\psi^{*j} + \dots,$$

$$i = 1, 2, \dots, M; \quad j = 1, 2, \dots, N,$$
(27)

where β_i , μ_j , γ_{ij} , ... — the coefficients of a quadratic forms, determined by design features of the functional elements of MEMS.

A good example of application of the examined theoretical principles of the generalized simulation of MEMS it the study of the structure of its two-element structure (M = N = 1) as the coincident system of simple (single-phase) inductive and capacitive microminiature EEC (fig. 4).

In the case of the stationary constraints, symmetric modes and very small deviations from the linearity ($\Delta \mathcal{L}_{LC} \ll \mathcal{L}_L$ and $\Delta \mathcal{L}_{LC} \ll \mathcal{L}_C$) in factorization (27), it can be limited by the first constant term:

$$K_N^M(q_i, \psi^{*j}) = \text{const} = K_0.$$
 (28)

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2015 -

29

At this, the matrix K_N^M is expressed in the following form:

$$\widehat{K}_N^M = K_0 \widehat{E} , \qquad (29)$$

where \hat{E} — identity matrix with the dimension (2×2).

For the mentioned two-element MEMS structure, the equation (23) for the chain cable is expressed in the form (the equation for armature chains):

$$\frac{d\Psi_s}{dt} + R_s \mathcal{I}_s + K_0 \frac{dV_s^*}{dt} = V_s;$$

$$\frac{dQ_s^*}{dt} + G_s V_s^* + K_0 \frac{d\mathcal{I}_s}{dt} = \mathcal{I}_s^*$$
(30)

where

$$\begin{array}{l} \Psi_s = L_s \mathcal{I}_s + L_{fs} i_{f}; \\ \mathcal{Q}_s^* = C_s V_s^* + C_{fs} V_f^*; \end{array}$$

$$(31)$$

 \mathcal{I}_s — the generation current of capacitive element:

the excitation equations for the inductor circuits

$$\frac{d\Psi_f}{dt} + i_f R_f = V_f;$$

$$\frac{dQ_f^*}{dt} + G_f V_f^* = i_f^*,$$
(32)

where

$$\Psi_{f} = L_{f}i_{f} + L_{sf}\mathcal{I}_{s}; Q_{f}^{*} = C_{f}V_{f}^{*} + C_{sf}V_{s}^{*};$$
(33)

• the Kirchhoff equation for the external load $- R_{\rm H}$

$$V_s = \mathcal{I}_s^* R_{\rm H}.\tag{34}$$

The joint solution of equations (30)—(34) completely determines the behavior of the electrodynamic microminiature inductance-capacitance EEC in all modes.

In [23], the possibility of optimizing of the operating mode of the microminiature inductance EEC via capacitive EEC or with forming of a parallel (sequence) resonance circuit is formed on the basis of equations (30)—(34). The control parameter is the interaction matrix of inductive and capacitive EEC.

The basic research on physical-mathematical simulation of NEMS covers the following key questions:

- simulation of energy conversion processes between the functional elements of nano-EEC (inductor and armature).
- interaction of the nano-EEC with the external environment.
- consideration of the nano-EEC in the system of other nanostructures.
- a comprehensive physical-mathematical and computer simulation NEMS [30] as a result of research.

Issues of the generalized physical-mathematical simulation of the nano-EEC

Since the nanotubes (special bundles of nanowires) and nanoplatelets are the basic structural cells of functional (executive) elements of the nano-EEC, its characteristic dimensions (diameter D and thickness d) are in the range of the quantum effects. In building of models of energy conversion in nanostructures, the original equations of electromotive and magnetoinduction electromechanics (equations of transformation of the electromagnetic field of the LC-circuit in the subdomains of inductance L and capacity C) must be adjusted by the basic principles of quantum electrophysics, taking into account the given nodal factor.

Along with the classical forces (friction, electrophysical interaction, etc.) taking determining place in the microsystem electromechanics (at distances of the order of 10 to 250 nm), by, the force of Casimir-Lifschits in all its manifestations (the pressure generated by the Casimir effect at these distances, comparable to atmospheric) obtains the dominant importance in the nanosystem electromechanics and caused by the quantum-mechanical effect of Casimir [31].

The great fundamental and practical importance of the Casimir effect (especially in the issues of computer technologies development) is revealed after discovery of the possibility of creation of a repulsive Casimir force between the elements of complex configuration (for example, interactions of a sphere and a plane, or more complex objects) by scientists of the Massachusetts Institute of Technology (USA). It should be noted that the first nano-EEC were created in 2012, which take into account the Casimir effect [32].

The processes of energy conversion and the energy characteristics of electromechanical energy converters in all their range are highly dependent on the topological characteristics of electrical and magnetic energy transmission features of the functional elements.

For example, in macro-EEC this fact is expressed in the following equivalent forms:

1. The energy transfer between the inductor and the armature is impossible due to the polarization of the magnetic flux of the armature (power receiver) in machines of the inductive type without losses in conditions of superconductivity of the phase armature windings (R = 0). At this, a counteracting flow occurs in the superconducting windings of the armature that the mutual magnetic flow of the magnetic field is equal to zero (the lines of the excitation magnetic force bypass the armature coils). There is a "freezing" of the magnetic flux in the armature

circuit
$$e_s(t) = \frac{d\Psi_s}{dt} = 0$$
, $\Psi_s = \text{const } \text{i} \Psi_{fs} = L_{fs}i_s = 0$, $L_{fs} = 0$.

To have $C_H \neq 0$ or $R_H \neq 0$ for the energy exchange in the armature chain of the machines to form a closed voltage circuit to change of the magnetic flux linkage of the armature chain $d\Psi_s$ it is needed to enter the voltage impulse $e_s(t)dt$ into the circuit of the coil.

2. A completely different process occurs in a capacitive machines. On opening of its armature chain (in the case of the absolute isolation $R = \infty$) there is a polarization of electrical current of an armature. The counteracting electrical flow (reactions) occurs in an opened armature chain, that the mutual coupling flow between the inductor and the armature is equal to zero. The "freezing" of the flow of the electric field occurs

at the absolute isolation
$$i_s^*(t) = \frac{dQ_s^*}{dt} = 0$$
; $Q_s^* = \text{const}$ and $Q_{fs}^* = C_{fs}V_s^* = 0$; $C_{fs} = 0$.

For energy exchange, it must to have $L_{\rm H} \neq 0$ or $R_{\rm H} \neq 0$ in the machine's armature circuit to form a closed power loop (the current impulse $i_s(t)dt$ should be entered into the armature circuit to change the electrical armature flux linkage dQ_s^* [33, 34]).

This principle becomes more evident and receives more fundamental importance for the nano-EEC (respectively for NEMS). In the nano-EEC, the closed energy contours of energy conversion can be carried out via:

- electroconductive closed nanotubes for electroinduction nano-EEC (fig. 5, *a*), wherein $\mathcal{I} = \sigma_e E$ density of the electric conduction current;
- magnetoconductive closed nanotubes for magnetoinduction nano-EEC (fig. 5, *b*), where $\chi = \sigma_m H^*$ — the density of the "magnetic conduction current".

The following important circumstances should be noted.

1. For electroinduction nano-EEC, a closed superconducting nanotube appears as the basic functional element of energy transformation (basic unit), which energy state in the phase space of the generalized forces of Lagrange-Maxwell $(\Psi(t), q(t))$ represents a fixed point of sustainability.

Similarly, for magnetoinduction nano-EEC, a closed supermagnetoconductive nanotube appears as the basic functional element of energy transformation (basic unit), which energy state in the conjugated phase space ($Q^*(t), \psi^*(t)$) represents a fixed point of sustainability [35–38].

A clear illustration of what has been said is a biophysical view on the level of natural nanoactuators. For example, considering the states, which can the molecules of proteins and nucleic acids take up, we are faced with the same topological characteristics of the natural structures. For energy exchange of molecules with the environment, it is necessary to break the chemical bonds of the given area of a polymer backbone. The energy costs are not inconsiderable, so at a sufficiently low temperature and weak influence of external electromagnetic fields the probability of rupture of the molecule is low [39].

The closed electroconductive and magnetoconductive nanotubes in the electroinduction and magnetoinduction subdomains of energy transformation form around the doublyconnected (inter-overlapping) spaces, the energy states of which remain unchanged in weak perturbations of external mechanical loads as well as at electromagnetic and thermal fields that do not violate the topology of the nanostructure and the superconducting state.

The doubly-connected spaces must be divided into simply connected spaces as well as to the impact of electromagnetic and thermal fields violating their superconducting state must be considered for definition of the nanotubes' energy exchange with the environment.

In the problems of physical-mathematical analysis of energy conversion in the nano-EEC, the electroconductive and magnetoconductive nanotubes with an open end can be regarded as quantum-mechanical analog of the electromagnetic oscillating LCR-circuit, the geometric parameters of which cannot be precisely measured and characterized by the principles of quantum electrophysics [40–42].

Deeper application of theoretical principles of simulation of the microminiature EEC (and MEMS) for physical-mathematical and computer simulation of nano-EEC (and NEMS) is a task for additional research.

References

1. **Nanotehnologii** v ielektronike. Pod. red. Yu. A. Chaplygina. M.: Tehno sfera, 2005. 446 p.

2. Rambidi N. G., Berezkin A. V. Fizicheskie i himicheskie osnovy nanotehnologii. M.: Fizmatlit, 2008. 454 p. 3. Koshkov A. N., Nazarov Yu. F., Ibragimov N. M. Osnovy nano-tehnologii v tehnike. M.: Akademija. 2009. 238 p.

4. Karajan G. S., Gandiljan S. V., Gandiljan V. V. Nanotehnologija v sovremennoj jelektromehanike. *Jelektrichestvo.* 2013, no. 3, pp. 2–9.

5. Alferov Zh. I., Aseev A. L., Gaponov S. V., Kop'ev P. S., Panov V. I., Poltorackij Je. A., Sibel'din N. N., Sirus R. A. Nanomaterialy i nanotehnologii. *Mikrosistemnaja tehnika*. 2005, no. 8, pp. 3–13.

6. Nanotehnologija v blizhajshem desjatiletii. Prognoz napravlenija razvitija. Pod red. M. K. Roko, R. S. Uil'jamsa i P. Alivisatosa: Per. s angl. M.: Mir, 2002. 292 p.

7. Nanobiotehnologija biomimeticheskih membran. Pod. red. Donal'd K. Martin. M.: Nauchnyj mir. 2012. 210 p.

8. Sarychev A. G., Shalaev V. M. Jelektrodinamika metamaterialov. M.: Nauchnyj mir. 2011. 221 p.

9. Varadan V., Vinoj K., Dzhoze K. VCH MJEMS i ih primenenie. M.: Tehnosfera. 2004. 263 p.

10. Pul Ch., Oujens F. Nanotehnologii. M.: Tehnosfera. 2004. 323 p.

11. Lew H. S. Electro-Tension and Torgue in Biological Membranec Modelled as a Dipole Sheet. *Fluid Conductors. Bio-mechanics.* 1972, vol. 5, no. 4, pp. 126–132.

12. **Minkin V. I.** Molekuljamaja ielektronika na poroge noyogo tysjacheletija. *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2004, vol. 44, no. 6. P. 3–13.

13. Knobel R., Cleland A. New NEMS device. *Nature*, 2003, vol. 424. pp. 291–295.

14. **Harris P.** Uglerodnye nanotrubki i rodstvennye struktury: Novye materiały XXI veka. M.: Tehnosfera, 2003. 336 p.

15. Nano- i makrosistemnaja tehnika: ot issledoyanij k razrabotkam. Pod red. P. P. Mal'ceva. M.: Tehnosfera, 2005. 361 p.

16. Paun G., Rozenberg G., Saloma A. DNK-komp juter. M.: Mir. 2004. 524 p.

17. Tatarenko N. I., Kravchenko V. F. Avtojemissionnye nanostrutury 1 pribory na ih osnove. M.: Fizmatlit, 2006. 192 p.

18. Lukashin A. V., Eliseev A. A. Primenenie funkcional'nyh nanomatenalov (MJEMS, NJEMS, nanojelektronika). M.: Izd-vo MGU im. Lomonosova. 2007. 57 p.

19. Pul Ch. Mir materialov i tehnologij (Nanotehnologii). M.: Tehnosfera. 2004. 352 p.

20. Kocherginsky N. M., Moshkovsky Y. S., Osak I. S., and Piruzian L. A. The model of biological membrane for the investigation of biologically active compounds. 1983. USSR Patent # 1043564.

21. Uajt D. S., Vudson G. H. Jelektromehanicheskoe preobrazovanie jenergii. M.-L.: Jenergija. 1964. 528 p.

22. **Iosif'an A. G.** Evoljucija fizicheskih osnov jelektrotehniki i jelektrodinamiki. *Jelektrichestvo*. 1987, no. 12, pp. 26–32; 1989, no. 9, pp. 19–26.

23. **Kopylov I. P., Gandilian S. V.. Gandiljan V. V.** Nekotorye voprosy obobshhennogo fiziko-matematicheskogo modelirovanija jelektromehanicheskih preobrazovatelej jenergii. *Jelektrotehnika*. 1998, no. 9, pp. 25–40.

24. Serafi A. M., Kar N. C. Methods for determining the intermediate-axis saturation characteristics of salient-pole synchronous machines from the measurement d-axis characteristics. *IEEE Transactions on Energy Conversion*. 2005, vol. 20, no. 1, pp. 197–206.

25. **Sobczyk T. J.** Application of higher order forms for the description of electromechanical energy converters. *Archives of Electrical Engineering*, PWN, Warsaw. 2011, vol. 60, no. 1, pp. 142–149.

26. Landau L. D., Lifshic E. M. Jelektrodmamika sploshnyh sred. M.: Nauka 1992. 366 p.

27. Fejman R., Lejston R., Sjends M. Fejmanovskie lekcii po fizike. M.: Jeditorial URSS 2004, vol. 6, 361 p.

28. Sidnjaev N. I., Vilisova N. T. Vvedenie v teoriju planirovanija jeksperimenta. M.: Izd.-vo MGTU im N. Je. Baumana. 2011. 241 p. 29. Kopylov I. P. Maiematicheskoe modelirovanie jelektromehanicheskih preobrazovatelej jenergii. M.: Vyssnaja shkola. 2001. 389 p.

30. Jafarov R. K. Fizika SVCH vakuumno-plazmennyh nanotehnologij. M.: Fizmatlit. 2009. 215 p.

31. Lamoreaux S. K. Demonstration of the Casimir Force in the 0,6 to 6 pm Range. *Phys. Rev. Lett.* 1997, vol. 78, no 1, pp. 186–193.

32. Vshivkov S. A. Fazovye i strukturnye perehody zhidkokristallicheskih nanosistem. M.: Vysshaja shkola. 2012. 116 p.

33. **Kadomcev V. V.** Perezamykanie magnitnyh silovyh linij. *UFN*. 1987, vol. 151, pp. 172-184.

34. Kriogennye jelektricheskie mashiny. Pod. red. N. N. Sheremet'evskogo. M.: Jenergo-atomizdat, 1985. 207 p.

35. Voronov V. K., Podoplelov A. V., Sagdeev R. Z. Fizicheskie osnovy nanotehnologii. M.: izdatel'stvo URSS. 2010. 429 p. 36. **Chechnin N. G.** *Magnitnye nanostruktury i ih primenenie.* M.: Izd-vo Grant Viktorija TK. 2006. 166 p.

37. **Fraerman A. A.** Magnitnye sostojanija i transportnye svojstva ferromagnitnyh nanostruktur. *UFN*. 2012, vol. 182, no. 12, pp. 345–351.

38. **Pjatakov A. P., Zvezdin A. K.** Magnitnojelektricheskie materialy i mul'tiferroiki. *UFN*. 2012, vol. 182, no. 12, pp. 593–620.

39. Ulrich A. S. Biophysical aspects of using liposomes as olelivery vchicles. *Bioscience Reports*. 2002, vol. 22, no. 2, pp. 328–334.

40. **Stishkov S. M.** Kvantovye fazovye perehody. *UFN*. 2004, vol. 171, no. 8, pp. 853–860.

41. Berri R. S., Smirnov B. M. Fazovye perehody v klasterah razlichnyh tipov. *UFN*. 2009, vol. 181, no. 2, pp. 147–177.

42. **Kopaev Ju. V.** Toroidnye uporjadochenija v kristallah. *UFN*. 2009, vol. 181, no. 11, pp. 1175–1190.

УДК 681.586'33.72

Ю. А. Михайлов, канд. техн. наук, руководитель группы, НПК "Технологический центр" МИЭТ (НПК ТЦ), e-mail: sheshukova@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ МЕМБРАНЫ НА НЕЛИНЕЙНОСТЬ ВЫХОДНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ ТЕНЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДАВЛЕНИЯ

Поступила в редакцию 01.04.2015

На основе выбранного вида уравнения аппроксимации выходной характеристики выведена формула расчета ее нелинейности. Определены эмпирические зависимости параметров формулы от чувствительности и толщины мембраны. Дано сравнение кремниевых тензопреобразователей с мембранами различной конструкции (плоская, с одним и тремя жесткими центрами) по предложенному количественному параметру — склонности к нелинейности преобразования давления в электрический сигнал. Проведены расчеты нелинейности для различных типов тензопреобразователей при давлении от 100 до единиц кПа.

Ключевые слова: давление, тензопреобразователь, мембрана, толщина, характеристика, нелинейность, формула, показатель, степень

Введение

Нелинейность выходной характеристики является важным метрологическим параметром кремниевых тензопреобразователей давления. Ее определяют из выражения

$$2K_{\rm H} = \frac{\Delta y_{\rm H}}{y_{\rm B}} \times 100, \,\%,\tag{1}$$



Рис. 1. Выходная характеристика кремниевого тензопреобразователя давления Fig. 1. The output characteristics of a silicon pressure tensoconverter

где $\Delta y_{\rm H}$ — максимальное по значению отклонение характеристики от линейной зависимости, рассчитанной по двум крайним точкам диапазона измеряемого давления: начальной x = 0 и верхней $x = x_{\rm R}$ (рис. 1).

Выходная характеристика преобразователя на кремниевых тензорезисторах может быть представлена в виде [1]

$$y = a_0 x (1 + a_1 x + a_2 x^2).$$

Среди частных случаев аппроксимации нелинейной характеристики, по оценке авторов работы [1], важен случай, учитывающий только искажения 3-й степени:

$$y = a_0 x (1 + a_2 x^2).$$
 (2)

Он соответствует условию, когда зависимость относительного изменения сопротивления тензорезистора $\Delta R/R_0$ от продольной деформации ε описывают выражением

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k_1 \varepsilon + k_2 \varepsilon^2$$

В работе [2] при моделировании тензопреобразователей с мостовой измерительной схемой для описания выходной характеристики использовалось выражение с квадратичным нелинейным членом

$$y = a_1 x + a_2 x^2. (3)$$

Цель работы

На основе эмпирических данных о нелинейности выходной характеристики построить расчетную модель, позволяющую сравнить кремниевые тензопреобразователи с мембранами различной геометрии по их склонности к нелинейности преобразования давления в электрический сигнал. Получение такого рода результата обобщения обширных эмпирических данных о нелинейности преобразования при пониженных давлениях (от 100 до единиц килопаскалей) на основе предлагаемого модельного описания для разнотипных тензопреобразователей имеет научную новизну, актуально и полезно для практического применения.

Модельное описание выходной характеристики и ее нелинейности

В настоящей работе описание эмпирических данных о нелинейности выходных характеристик кремниевых тензопреобразователей давления с мембранами различных конструкций выполнено на основе аппроксимации выходной характеристики нелинейными уравнениями вида (2) и (3), в которых показатель степени нелинейного члена не постулируется, а определяется эмпирически.

Выходную характеристику (см. рис. 1, кривая *1*) описываем уравнением

$$y_1 = -ax^m + bx = -(a^*x)^m + bx,$$
 (4)

где *у* — выходной сигнал, мВ/В; *х* — давление.

Линейная зависимость (см. рис. 1, прямая 2) имеет вид:

$$y_2 = cx. (5)$$

При $x = x_{\rm B} y_1 = y_2$, отсюда

$$b - c = a x_{\rm B}^{m-1}.$$
 (6)

Отклонение выходной характеристики от линейной зависимости

$$\Delta y = y_1 - y_2 = -ax^m + (b - c)x.$$
(7)

Величина Δy максимальна при $x = x_{\rm H}$ (см. рис. 1). Найдем $x_{\rm H}$ из условия

$$\frac{d(\Delta y)}{dx} = -\max_{\rm H}^{m-1} + (b-c) = 0,$$
$$x_{\rm H}^{m-1} = \frac{b-c}{ma} = \frac{ax_{\rm B}^{m-1}}{ma} = \frac{x_{\rm B}^{m-1}}{m}.$$

Отсюда

$$x_{\rm H} = \frac{x_{\rm B}}{m - 1/m} \,. \tag{8}$$

Из выражения (8) следует, что относительная величина давления $x_{\rm H}/x_{\rm B}$, при котором отклонение Δy от линейной зависимости максимально, возрастает при увеличении показателя степени *m* нелинейного члена уравнения (4):

Использование величины Δy при фиксированном значении $x_{\rm H} = 0.5 x_{\rm B}$ для определения эмпирической нелинейности $2K_{\rm H}$ является методически недостаточно корректным ввиду вносимой погрешности, обусловленной тем, что показатель степени *m*, как показано ниже, обычно больше двух и зависит от давления, толщины и конструкции мембраны.

Максимальное отклонение $\Delta y_{\rm H}$ найдем из уравнения (7) при $x = x_{\rm H}$, подставив значения (b - c) и $x_{\rm H}$ из выражений (6) и (8):

$$\Delta y_{\rm H} = -ax_{\rm H}^m + (b-c)x_{\rm H} = -ax_{\rm H}(x_{\rm H}^{m-1} - x_{\rm B}^{m-1}) =$$
$$= \frac{ax_{\rm B}}{m-1\sqrt{m}} \left(x_{\rm B}^{m-1} - \frac{x_{\rm B}^{m-1}}{m} \right) = \frac{m-1}{m^{m-1}\sqrt{m}} ax_{\rm B}^m = Cax_{\rm B}^m,$$

где коэффициент

$$C = \frac{m-1}{m^{m-1}\sqrt{m}}.$$
(9)

Подставим полученное выражение для $\Delta y_{\rm H}$ в уравнение (1). С учетом уравнения (4) получим

$$2K_{\rm H} = \frac{\Delta y_{\rm H}}{y_{\rm B}} = C \frac{ax_{\rm B}^m}{bx_{\rm B} - ax_{\rm B}^m} = \frac{C}{\frac{b}{ax_{\rm B}^{m-1} - 1}} \approx C \frac{a}{b} x_{\rm B}^{m-1}$$
(10)

поскольку $b/ax_{\rm B}^{m-1} \gg 1$. Величину $a^* = m\sqrt{a}$ назовем нелинейным коэффициентом. Отношение нелинейного и линейного коэффициентов $\mu = a^*/b$ уравнения (4) характеризует склонность конструкции мембраны к нелинейности преобразования давления в электрический сигнал при фиксированной толщине мембраны. С учетом введенных обозначений полученное выражение (10) для $2K_{\rm H}$ преобразуется следующим образом:

$$2K_{\rm H} = C\frac{a}{b} x_{\rm B}^{m-1} \frac{b^{m-1}}{b^{m-1}} = C\frac{(a^*)^m}{b^m} b^{m-1} x_{\rm B}^{m-1}.$$

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2015 -

Окончательно

$$2K_{\rm H} = C\mu^m S^{m-1} \times 100, \,\%.$$
(11)

Обработка эмпирических данных о нелинейности

Улучшение метрологических параметров кристаллов кремниевых интегральных преобразователей давления (ИПД), разработанных и освоенных в опытном производстве НПК "Технологический центр", осуществлялось в 2000-2010 гг. преимущественно путем изменения геометрии мембраны [3-7]: квадратная плоская мембрана (кристаллы ИПД 1, ИПД 2.1, ИПД 2.2) была заменена на квадратную мембрану с жестким центром (кристаллы ИПД 4М, ИПД 9, ИПД 9.1), на смену которой пришла мембрана с тремя жесткими центрами, рассредоточенными между четырьмя тензорезисторами мостовой схемы (кристаллы ИПД 5.2, ИПД 6). Новое поколение кремниевых тензопреобразователей ИПД 5.2, ИПД 6, ИПД 9.1 охватывает диапазон номинальных давлений от 1 кПа до 40 МПа.

Для конкретного типа кристалла ИПД при постоянной толщине и ширине участков мембраны под тензорезисторами склонность к нелинейности



Рис. 2. Зависимость нелинейности от чувствительности для кристаллов ИПД 5.2

Fig. 2. The dependence of the non-linearity on the sensitivity of the IPD 5.2 crystals

 $\mu = \text{сопst. B}$ этом случае эмпирические данные о нелинейности выходной характеристики такого кристалла, полученные для различных давлений, позволяют определить показатель степени m - 1 по углу наклона касательной к данной зависимости, представленной в логарифмических координатах $\lg 2K_{\rm H} - \lg S$. Взаимосвязь между чувствительностью S [мB/B] и давлением P [кПа] описывается уравнением

$$S = S_{\rm yg} P = \frac{\Pi_{\rm Kq}}{d_{\rm M}^2} P, \qquad (12)$$

где S_{yd} — удельная чувствительность, мВ/В·кПа; $d_{\rm M}$ — толщина тонкой части мембраны, мкм; $\Pi_{\rm Kq} = S_{yd} d_{\rm M}^2$ — показатель чувствительности конструкции; константа для конкретного типа кристалла ИПД [3].

Склонность к нелинейности определяется из выражения

$$\mu = \sqrt[m]{\frac{2K_{\rm H} \cdot 10^{-2}}{CS^{m-1}}}.$$
(13)

Представленные ниже результаты определения показателя степени m - 1 и склонности к нелинейности μ для различных кристаллов ИПД базируются на эмпирических графиках зависимости нелинейности от чувствительности, опубликованных в работах [4—7], а также на ряде других результатов измерений тензомодулей давления с кристаллами ИПД.

На рис. 2 представлены графики зависимости нелинейности выходной характеристики от чувствительности для кристаллов ИПД 5.2 в логарифмических координатах для трех значений толщины мембраны при подаче давления на вытравленную сторону мембраны. Кристалл ИПД 5.2 снабжен мембраной (□4,2 мм) с тремя жесткими центрами [6; 7]. Каждая точка на графиках рис. 2 получена по средним значениям параметров 2К_н и S для нескольких (3-6 шт.) тензомодулей с кристаллами ИПД 5.2, имеющими практически одинаковые толщину и другие размеры мембраны, которые влияют на нелинейность [5]. Как видно из рис. 2, уменьшение толщины мембраны приводит к увеличению нелинейности во всем диапазоне изменения чувствительности.

Графики на рис. 2 отклоняются от линейной зависимости. Это означает, что показатель степени m - 1, определяемый по углу наклона касательной, увеличивается с повышением чувствительности (давления), а также при уменьшении толщины мембраны. Для диапазона типовых значений S = 20...40 мВ/В средние значения m - 1 и µ приведены на рис. 2.



Рис. 3. Зависимость нелинейности от чувствительности для различных кристаллов ИПД

Fig. 3. The dependence of the non-linearity of the sensitivity of different IPD crystals

На рис. 3 представлены графики зависимости нелинейности от чувствительности для кристаллов ИПД с различной конструкцией квадратной мембраны при почти одинаковых ее габаритных размерах. Параметры кристаллов и вычисленные для них по графикам средние значения показателя степени m - 1 и склонности к нелинейности μ приведены в табл. 1 для диапазона типовых значений S = 25...50 мВ/В.

Результаты обработки и их обсуждение

Представленные графики и результаты их обработки наглядно иллюстрируют существенное снижение нелинейности преобразования давления в электрический сигнал при замене плоской мембраны на мембрану с жестким центром (ЖЦ) и при последующем переходе на использование мембраны с рассредоточенным жестким центром (РЖЦ). Кристалл ИПД 9 при $d_{\rm M} = 27$ мкм ($\mu = 15, 6 \cdot 10^{-3}$) обеспечивает такую же нелинейность преобразования как кристалл ИПД 2.1 при $d_{\rm M} = 39$ мкм ($\mu = 16 \cdot 10^{-3}$), а кристалл ИПД 6 при $d_{\rm M} = 21$ мкм ($\mu = 12, 1 \cdot 10^{-3}$) позволяет получать выходную характеристику с еще меньшей нелинейностью. В работе [1] путем теоретических выкладок показано, что отклонение от линейности для плоской мембраны пропорционально $d_{\rm M}^{-8}$, т. е. оно очень сильно возрастает с уменьшением толщины мембраны, ограничивая тем самым возможность использования плоской мембраны в качестве упругого элемента для измерения низких давлений. Это заключение хорошо согласуется с представленными эмпирическими данными.

Графики 3 и 4 на рис. 3 для кристаллов ИПД 9 и ИПД 6 отклоняются от линейной зависимости аналогично графикам для кристалла ИПД 5.2 на рис. 2. В результате обработки совокупности имевшихся эмпирических данных рассматриваемой зависимости $2K_{\rm H}$ от *S* при различных толщинах мембраны для этих типов кристаллов была выявлена тесная регрессия между показателем степени m - 1 и значениями толщины мембраны и чувствительности:

$$m - 1 = 1,95 + (1,15S - 3,9d_{\rm M}) \cdot 10^{-2}$$
 (14a)
— для кристалла ИПЛ 6

$$m - 1 = 2,05 - \frac{d_{\rm M}}{S} \tag{146}$$

— для кристалла ИПД 5.2

The

$$m - 1 = 1,8 - 0,6\frac{d_{\rm M}}{S}.$$
 (14b)

Значения показателя степени *m*, равные двум и трем, о выборе которых шла речь в работах [1, 2], являются практически крайними значениями диапазона, в пределах которого заключены реальные значения *m* нелинейного члена уравнения (4), выбранного для описания выходной характеристики кремниевых тензопреобразователей давления.

Таблица 1 Параметры кристаллов ИПД, представленных на рис. 3 Table 1

parameters	of	IPD	cry	stals	prese	nted	in	fig.	3	

№ гра- фика рис. 3 <i>№ of</i> <i>picture</i> <i>on fig. 3</i>	Обозна- чение кристалла Identifi- cation number	Тип мембраны <i>Type of</i> membrane	Размер мембра- ны, мм Size of membrane, mm	d _M , μm	<i>m</i> – 1	μ, ×10 ⁻³
1	ИПД 2.1 <i>IPD 2.1</i>	Плоская Flat	2,0	32	1,92	18
2	ИПД 2.1 <i>IPD 2.1</i>	Плоская Flat	2,0	39	1,60	16
3	ИПД 9 <i>IPD 9</i>	C ЖЦ With a rigid center	2,2	27	1,33	15,6
4	ИПД 6 <i>IPD 6</i>	C РЖЦ With a distributed rigid center	2,2	21	1,47	12,1



Рис. 4. Зависимость склонности к нелинейности μ от толщины мембраны $d_{\rm M}$ для различных кристаллов кремниевых тензопреобразователей давления: 1 -ИПД 2.1; 2 -ИПД 9; 3 -ИПД 6; 4 -ИПД 4М, 5 -ИПД 5.2

Fig. 4. Dependence of the propensity to non-linearity of μ on the membrane thickness $d_{\rm M}$ for different crystals of silicon pressure tensoconverters: 1 – IPD 2.1; 2 – IPD 9; 3 – IPD 6; 4 – IPD 4M, 5 – IPD 5.2

На рис. 4 представлены зависимости склонности к нелинейности μ выходной характеристики от толщины мембраны для кристаллов кремниевых тензопреобразователей давления с различной конструкцией мембраны. Численные значения μ определены по совокупности имевшихся эмпирических данных, включая публикации [4—6]. Кристалл ИПД 4М снабжен мембраной (\Box 3,4 мм) с жестким центром; сведения о мембране других кристаллов приведены выше. После обработки эмпирических данных, представленных на графиках 2, 3, 5 рис. 4, получены уравнения регрессии, описывающие взаимосвязь μ и $d_{\rm M}$:

— для кристалла ИПД 9
$$\mu = 0.14 d_{\rm M}^{-0.66}$$
 (15a)

— для кристалла ИПД 6
$$\mu = 0.32 d_{\rm M}^{-1.1}$$
 (156)

$$-$$
 для кристалла ИПД 5.2
 $-$ (22.2 $-$ 0.25 t) 10^{-3} (15-)

$$\mu = (22, 3 - 0, 35d_{\rm M}) \cdot 10^{-5}.$$
(15b)

Расчеты нелинейности по эмпирической модели

В табл. 2 представлены результаты последовательности расчета нелинейности выходной характеристики по формуле (11) для трех типов кристаллов ИПД при заданном номинальном давлении и толщине мембраны на нижней границе $(d_{\rm M}^{\rm min})$ и посередине $(\bar{d}_{\rm M})$ поля допуска. Расчет наглядно иллюстрирует преимущество кристалла ИПД 6 по сравнению с кристаллом ИПД 9 [4] по параметрам выходной характеристики: при одинаковом давлении 40 кПа ИПД 6 имеет в 3,3 раза меньшую нелинейность при более высокой (в 1,2 раза) чувствительности. Расчет для кристалла ИПД 5.2 показывает, что этот кристалл при $\bar{d}_{\rm M} = 26$ мкм пригоден для четырех типономиналов низких давлений (2,5; 4; 6,3; 10 кПа) при достаточно высоких требованиях к параметрам выходной характеристики: нелинейность $\leq 0,5 \%$, чувствительность ≥ 10 мВ/В.

Расчет нелинейности для двух толщин мембраны при постоянном давлении (табл. 2) иллюстрирует зависимость $2K_{\rm H}$ от $d_{\rm M}$ при прочих равных условиях. Данная ситуация хорошо реализуется, в частности, для кристаллов, взятых с одной и той же пластины. Для описания указанной зависимости используем уравнение вида

$$2K_{\rm H} = Ad_{\rm M}^{-k},\tag{16}$$

где *А* — константа, *k* — показатель степени. Величину *k* определим из расчетных данных по формуле

$$k = \frac{\lg(2K''_{\rm H}/2K'_{\rm H})}{\lg(\bar{d}_{\rm M}/d_{\rm M}^{\rm min})}.$$
 (17)

Расчет показывает, что при уменьшении толщины мембраны нелинейность возрастает значительно быстрее, чем чувствительность: $2K_{\rm H} \sim d_{\rm M}^{-4,5}$, тогда как $S \sim d_{\rm M}^{-2}$. При этом влияние толщины на нелинейность усиливается при увеличении давления, о чем свидетельствуют результаты расчета для кристалла ИПД 5.2 (табл. 2). Следует подчеркнуть, что изменение толщины мембраны при постоянном давлении приводит к изменению значений всех членов формулы (11).

Для эмпирических данных по нелинейности точные значения толщины мембраны кристаллов, как правило, отсутствуют. В этом случае показатель степени *k* можно вычислить по формуле

$$k = \frac{2\lg(2K_{\rm H}''/2K_{\rm H}')}{\lg(S_2/S_1)}.$$
 (18)

Для эмпирической зависимости нелинейности от чувствительности при постоянном давлении 10 кПа и средней толщине мембраны 25 мкм для кристаллов ИПД 5.2 (вариант А), представленной в работе [5, рис. 4, кривая I], получены следующие значения показателя степени k для трех интервалов чувствительности:

В данном случае увеличение чувствительности обусловлено уменьшением толщины мембраны. Из полученных значений *k* следует, что при уменьше-

Таблица 2

Результаты последовательности расчетов нелинейности для трех типов кристаллов ИПД

Table 2 The results of the calculation's sequences of the nonlinearity for three IPD crystals

Параметр	№ фор-		Тип к Туре с	сристалла of a crystal				
Option	мулы <i>Formu-</i> <i>la №</i>	ИПД9 <i>IPD 9</i>	ИПД6 <i>IPD 6</i>	ИПД 5.2 IPD 5.2	ИПД 5.2 <i>IPD 5.2</i>			
Показатель чувст- вительности $\Pi_{k^{q}}$ Sensitivity index $\Pi_{K^{q}}$	_	320	460	3200	3200			
Номинальное давление $P_{\rm H}$, кПа Nominal pressure $P_{\rm H}$, kPa	_	40	40	4	10			
Допуск по толщи- не мембраны $d_{M}^{max} - d_{M}^{min}$, мкм Tolerance on the thickness of the membrane, μm $d_{M}^{max} - d_{M}^{min}$	_	25—19	27—21	29—23	29—23			
Чуствительность S, мB/B Sensitivity S, mV/V	(12)	20,5— 35,5	25,2— 41,7	15,2— 24,2	38,0— 60,5			
Показатель степе- ни $m - 1$ при d_{M}^{min} Exponent $m - 1$ at d_{M}^{min}	(14)	1,62	1,55	1,23	1,57			
Склонность к нелинейности μ при $d_{\rm M}^{\rm min}$, ×10 ⁻³ Tendency to non- linearity μ at $d_{\rm M}^{\rm min}$, ×10 ⁻³	(15)	20,05	11,41	14,25	14,25			
Коэффициент С при d_{M}^{min} Coefficient C at d_{M}^{min}	(9)	0,341	0,332	0,287	0,335			
Нелинейность 2 $K_{\rm H}^{"}$ при $d_{\rm M}^{\rm min}$, % Non-linearity 2 $K_{\rm H}^{"}$ at $d_{\rm M}^{\rm min}$, %	(11)	0,394	0,120	0,111	0,378			
Нелинейность $2K'_{\rm H}$ при $\bar{d}_{\rm M} =$ $= 0.5(d_{\rm M}^{\rm max} - d_{\rm M}^{\rm min}),$ % Non-linearity $2K'_{\rm H}$ at $\bar{d}_{\rm M} =$ $= 0.5(d_{\rm M}^{\rm max} - d_{\rm M}^{\rm min}),$ %	(11)	0,204	0,065	0,085	0,226			
Показатель степени k The exponent k	(17)	4,49	4,59	2,18	4,19			

нии толщины мембраны ее влияние на нелинейность усиливается.

Проанализируем расчетным путем влияние уменьшения номинального давления на нелинейность выходной характеристики кристалла ИПД 6 при постоянной чувствительности *S* = 36 мВ/В:

<i>Р</i> _н , кПа	100	63	40	25
$d_{\rm M}$, мкм	35,7	28,4	22,6	17,9
$2K_{\rm H}, \%$	0,035	0,051	0,084	0,150

Из результатов расчета следует, что в случае снижения номинального давления при S = const нелинейность возрастает.

Заключение

На основе выбранного вида уравнения (4) аппроксимации выходной характеристики выведена формула (11) для расчета ее нелинейности. В сочетании с полученными эмпирическими зависимостями (14) и (15) они вполне адекватно описывают влияние чувствительности, толщины мембраны и ее конструкции на нелинейность выходной характеристики кремниевых тензопреобразователей в диапазоне давлений от 100 до единиц килопаскалей. Наименьшую склонность к нелинейности преобразования давления в электрический сигнал имеют кремниевые тензопреобразователи, снабженные мембраной с тремя жесткими центрами.

Исследование проводилось при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания на 2015 год (проект № 3571).

Список литературы

1. Эрлер В., Вальтер Л. Электрические измерения неэлектрических величин полупроводниковыми тензорезисторами / Пер. с нем. под ред. Я. В. Малькова. М.: Мир, 1974. 285 с.

2. Шелепин Н. А. Основные принципы создания SPICEмоделей микроэлектромеханических величин // Сборник "Нано- и микросистемная техника. Мир электроники". Вып. VII. М.: Техносфера, 2006. С. 362—371.

3. Игнатьева Е. В., Михайлов Ю. А. О показателе чувствительности конструкции кремниевых тензопреобразователей давления // Датчики и системы. 2008. № 10. С. 35—38.

4. Шелепин Н. А., Данилова Н. Л., Панков В. В., Суханов В. С. Преобразователи давления — микросхемы серии 1191, 1192 // Датчики и системы. 2007. № 1. С. 28—33.

5. Игнатьева Е. В., Михайлов Ю. А., Панков В. В. Влияние конструкции мембраны с жестким центром на параметры выходной характеристики кремниевого тензопреобразователя давления // Датчики и системы. 2009. № 6. С. 51—54.

6. Игнатьева Е. В., Михайлов Ю. А., Панков В. В. О повышении чувствительности кремниевых интегральных тензопреобразователей давления // Датчики и системы. 2010. № 6. С. 17—21.

7. Землянников Н. С., Данилова Н. Л., Панков В. В., Суханов В. С., Михайлов Ю. А. Тензорезистивные преобразователи давления на основе сложнопрофилированных кремниевых мембран // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 4. С. 32—36. **Yu. A. Mikhailov**, Ph. D., Team Manager, Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre" (SMC TC) of MIET, sheshukova@gmail.com

Effect of the Membrane Geometry on the Nonlinearity of the Output Characteristic of the Silicon Pressure Strain Transducers

On the basis of the selected kind approximation equation of the output characteristic a formula for calculation of the output characteristic of nonlinearity was derived. The empirical dependences of the formula's parameters on the membrane nonlinearity and thickness were determined. Comparison of the silicon pressure strain transducers with a different membrane construction (flat, with one and three solid centers) by a proposed quantitative characteristic — tendency to nonlinearity of the pressure transduction to the electric signal was made. Nonlinearity calculations for different types of the strain transducers at a pressure from 100 down to several units of kPa were carried out.

Keywords: pressure, strain transducers, membrane, thickness, characteristic, nonlinearity, formula, index, degree

Introduction

The non-linearity of the output characteristic is an important metrological parameters of silicon pressure tensoconverters. It is determined from the expression

$$2K_{\rm H} = \frac{\Delta y_{\rm H}}{y_{\rm B}} \times 100 \ \%, \tag{1}$$

where $\Delta y_{\rm H}$ — a maximal deviation of characteristic from linearity calculated by the two extremes of a range of measured pressure: initial x = 0 and top $x = x_{\rm B}$ (fig. 1).

The output characteristics of the converter on silicon resistive-strain sensors can be represented as [1]

$$y = a_0 x (1 + a_1 x + a_2 x^2).$$

Among the special cases of approximation of a non-linear characteristic, according to [1], the case of only distortion of the 3^{rd} degree is important:

$$y = a_0 x (1 + a_2 x^2).$$
 (2)

It corresponds to the condition when the dependence of the relative change of resistance of a resistive-strain sensor $\Delta R/R_0$ of the longitudinal strain ε is described by the expression

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k_1 \varepsilon + k_2 \varepsilon^2$$

In [2] the expression with the quadratic nonlinear term is used for simulation of the tensoconverters with a bridge measuring circuit to describe the output characteristic:

$$y = a_1 x + a_2 x^2. (3)$$

Work objective

A computational model is based on the basis of empirical data on the non-linearity of an output characteristic, that allows to compare silicon tensoconverters with the membranes of different geometry by their tendency to nonlinearity of pressure conversion into an electrical signal. Obtaining of such a result of generalization of empirical data on the non-linearity of the transformation under reduced pressure (from 100 to a few of kilopascals) based on the proposed model describing for the different types of tensoconverters has scientific novelty, relevance and usefulness for practical application.

Model description of an output characteristic and its nonlinearity

The description of the empirical data on the non-linearity of the output characteristics of the silicon pressure tensoconverters with the membranes of various designs is made on the basis of approximation of the output characteristics of the nonlinear equations of the form (2) and (3) in which the exponent of the nonlinear term is determined empirically.

An output characteristic (see. fig. 1, curve I) is described by equation

$$y_1 = -ax^m + bx = -(a^*x)^m + bx,$$
 (4)

where y — an output signal, mV/V; x — a pressure. The linear dependence (on fig. 1, line 2) has the form:

$$y_2 = cx. (5)$$

when $x = x_{\rm B} y_1 = y_2$,

$$b-c=ax_{\rm B}^{m-1}.$$
 (6)

The deviation of an output characteristic of the linear dependence is

$$\Delta y = y_1 - y_2 = -ax^m + (b - c)x.$$
(7)

The value of Δy is maximal at $x = x_{\rm H}$. Let us find $x_{\rm H}$ from the conditions

$$\frac{d(\Delta y)}{dx} = -\max_{\rm H}^{m-1} + (b-c) = 0,$$
$$x_{\rm H}^{m-1} = \frac{b-c}{ma} = \frac{ax_{\rm B}^{m-1}}{ma} = \frac{x_{\rm B}^{m-1}}{m}.$$

Hereof

$$x_{\rm H} = \frac{x_{\rm B}}{m - 1/m} \,. \tag{8}$$

From (8) it follows that the relative amount of pressure $x_{\rm H}/x_{\rm B}$, where the deviation from the linear dependence Δy is maximal, increases with increasing of the exponent *m* of the nonlinear term of the equation (4):

Using Δy at the fixed $x_{\rm H} = 0.5x_{\rm B}$ for determining of an empirical nonlinearity $2K_{\rm H}$ is methodically not enough accurate because of the error caused by the fact that the exponent m, as shown, is typically greater than two and depends on the pressure and the thickness of the membrane's structure.

The maximum deviation $\Delta y_{\rm H}$ we can found from equation (7) at $x = x_{\rm H}$, substituting (b - c) and $x_{\rm H}$ of the expressions (6) and (8):

$$\Delta y_{\rm H} = -a x_{\rm H}^m + (b - c) x_{\rm H} = -a x_{\rm H} (x_{\rm H}^{m-1} - x_{\rm B}^{m-1}) =$$
$$= \frac{a x_{\rm B}}{m - 1 \sqrt{m}} \left(x_{\rm B}^{m-1} - \frac{x_{\rm B}^{m-1}}{m} \right) = \frac{m - 1}{m^{m-1} \sqrt{m}} a x_{\rm B}^m = Ca x_{\rm B}^m,$$

where the coefficient

$$C = \frac{m-1}{m^{m-1}\sqrt{m}}.$$
(9)

Let us substitute the obtained expression for $\Delta y_{\rm H}$ in equation (1). In view of the equation (4) we will get:

$$2K_{\rm H} = \frac{\Delta y_{\rm H}}{y_{\rm B}} = C \frac{a x_{\rm B}^{m}}{b x_{\rm B} - a x_{\rm B}^{m}} = \frac{C}{\frac{b}{a x_{\rm B}^{m-1}} - 1} \approx C \frac{a}{b} x_{\rm B}^{m-1} \quad (10)$$

since $b/ax_{\rm B}^{m-1} \gg 1$.

The value $a^* = m\sqrt{a}$ let us name a non-linear coefficient. The ratio of non-linear and linear coefficients $\mu = a^*/b$ of the equation (4) describes the tendency of the membrane's construction to the non-linearity of the pressure conversion into an electrical signal at its fixed thickness. In view of this given notations, the expression (10) for $2K_{\rm H}$ is converted as follows:

$$2K_{\rm H} = C\frac{a}{b} x_{\rm B}^{m-1} \frac{b^{m-1}}{b^{m-1}} = C\frac{(a^*)^m}{b^m} b^{m-1} x_{\rm B}^{m-1}.$$

Finally

$$2K_{\rm H} = C\mu^m S^{m-1} \times 100, \,\%. \tag{11}$$

Processing of empirical data on non-linearity

Improving of the metrological parameters of crystals of silicon integrated pressure transducers (IPT), which were designed and developed in the pilot production by SPC "Technology Center", was carried out in 2000–2010 mainly by the change in the geometry of the membrane [3–7]: the square planar membrane (crystals IPD 1, IPD 2.1, IPD 2.2), which were replaced by a square membrane with a hard center (crystals IPD 4M, IPD 9, IPD 9.1), which were replaced by a membrane with three rigid centers dispersed among four strain gauges of a bridge circuit (crystals SDI 5.2, IPD 6). The new generation of silicon tensoconverters IPD 5.2, IPD 6, IPD 9.1 covers a range of nominal pressures from 1 kPa to 40 MPa.

For a particular IPD crystal, the propensity to non-linearity is $\mu = \text{const}$, at a constant thickness and width of areas of the membrane under the strain gauges. The empirical data on the non-linearity of the output characteristic of such crystal for different pressures enable to determine the exponent of m - 1 by the slope of the tangent to this relationship, represented in the logarithmic coordinates $\lg 2K_{\rm H} - \lg S$. The relationship between the sensitivity S [mV/V] and pressure P[kPa] is described by the equation:

$$S = S_{\rm yg} P = \frac{\Pi_{\rm K^{\rm q}}}{d_{\rm M}^2} P, \qquad (12)$$

where $S_{y\mu}$ — a specific sensitivity mV/V · kPa; $d_{\rm M}$ — a thickness of the thin part of a membrane, μ m; $\Pi_{\rm Kq} = S_{y\mu} d_{\rm M}^2$ — an indicator of the sensitivity of the structure; a constant for a particular type of IPD chip [3].

Tendency to nonlinearity is defined by the expression

$$\mu = {}_{m} \sqrt{\frac{2K_{\rm H} \cdot 10^{-2}}{CS^{m-1}}}.$$
 (13)

The presented results of determination of the exponent m-1 and the propensities to nonlinearity μ for different IPD crystals are based on empirical plots of dependencies of a non-

linearity of a sensitivity [4–7], as well as on a number of other measurements of pressure tensomodules with IPD crystals.

Fig. 2 shows the graphs of a dependency of a non-linearity of the output characteristic of the sensitivity of the IPD 5.2 crystals in the logarithmic coordinates for the three membrane's thickness when pressure is applied to its etched side. The IPD 5.2 crystal has a membrane (\Box 4,2 mm) with three rigid centers [6; 7]. Each point in fig. 2 is obtained by the average parameters $2K_{\rm H}$ and *S* for a few (3–6 pcs) tensomodules with the IPD 5.2 crystals, having almost the same thickness and other dimensions of the membrane, that affect the nonlinearity [5]. Reducing the thickness of the membrane leads to an increase in non-linearity over the entire range of sensitivity.

The charts deviate from linearity. This means that the exponent m - 1, determined by the slope of the tangent increases with rising of the sensitivity (pressure), and by reducing of the thickness of the membrane. For a range of standard S = 20...40 mV/m, the middle m - 1 and μ are shown in fig. 2.

Fig. 3 shows the dependency graphs of the non-linearity on the sensitivity of the IPD crystals with different design of a square membrane with almost identical its dimensions. The parameters of crystals and the average degrees of m - 1 and the propensities to non-linearity μ calculated for it are given in table 1 for a range of standard S = 25...50 mV/V.

Processing results and discussion

The graphs and its processing results illustrate a significant reduction in the non-linearity of pressure conversion of into an electrical signal when changing a flat membrane to the membrane with a rigid center, and at the subsequent transition to the membranes with the distributed rigid center. The IPD 9 crystal at $d_{\rm M} = 27 \ \mu {\rm m} \ (\mu = 15,6 \cdot 10^{-3})$ provides the same non-linearity conversion as the IPD 2.1 crystal SDI conversion at $d_{\rm M} = 39 \ \mu {\rm m} \ (\mu = 16 \cdot 10^{-3})$, and the IPD 6 crystal at $d_{\rm M} = 21 \ \mu {\rm m} \ (\mu = 12,1 \cdot 10^{-3})$, that allows to receive the output characteristic with an even smaller nonlinearity. The theoretical calculations in [1] show that the deviation from the linearity for a flat membrane is proportionally to $d_{\rm M}^{-8}$, i.e. it greatly increases with decreasing of its thickness, limiting the possibility of using of the flat membrane as a resilient element for measuring of the low pressures. This conclusion is consistent with the given empirical data.

The charts 3 and 4 (fig. 3) for IPD 9 and 6 crystals deviate from the linear dependence similar to the charts for the IPD 5.2 crystal (fig. 2). Processing of the aggregate empirical data of a depending $2K_{\rm H}$ on *S* at different membrane's thicknesses of these crystals revealed a close regression between the exponent m - 1 and the membrane thickness and its sensitivity:

$$m - 1 = 1,95 + (1,15S - 3,9d_{\rm M}) \cdot 10^{-2}$$
 (14a)

- for IPD 6 crystal
$$m - 1 = 2,05 - \frac{d_{\rm M}}{S}$$
 (14b)

- for IPD 5.2 crystal
$$m - 1 = 1, 8 - 0, 6\frac{a_{\rm M}}{S}$$
. (14c)

The exponents m, equal to 2 and 3, which choice was discussed in [1; 2], are almost extreme values of a range within which the real value of m of the nonlinear term of the equation (4) are signed, which is selected to describe the output characteristics of the silicon pressure tensoconverters.

Fig. 4 shows the dependence the propensity of μ to nonlinearity of the output characteristic of the thickness of a membrane for crystals of the silicon pressure tensoconverters with different design of the membrane. The numerical values of μ are determined by the aggregate empirical data, including [4-6]. The crystal IPD 4M is equipped with a membrane (\Box 3,4 mm) with a rigid center; the information on the membrane of other crystals are given above. After processing of the empirical data of graphs 2, 3, 5 (fig. 4), the regression equations describing the relationship of μ and d_M were obtained:

- for IPD 9 crystal
$$\mu = 0.14 d_{\rm M}^{-0.66}$$
 (15a)

- for IPD 6 crystal
$$\mu = 0.32 d_{\rm M}^{-1.1}$$
 (15b)

- for IPD 5.2 crystal
$$\mu = (22, 3 - 0.35d_{\rm M}) \cdot 10^{-3}$$
 (15c)

Calculations of the non-linearity by an empirical model

Table 2 shows the results of the calculation's sequence of the nonlinearity of an output characteristic according to the formula (11) for three IPD crystals at predetermined nominal pressure and membrane thickness at the lower limit (d_M^{min}) and in the center (\bar{d}_M) of the tolerance band. The calculation illustrates the advantage of the IPD 6 crystal in comparison to IPD 9 [4] by the parameters of an output characteristic: at the same pressure of 40 kPa, IPD 6 has the non-linearity by 3,3 times less at higher sensitivity (by 1,2 times). The calculation for IPD 5.2 shows that the crystal at $\bar{d}_M = 26 \ \mu m$ is suitable for four values of low pressures (2,5, 4, 6,3; 10 kPa) at the high requirements to the parameters of the output characteristic: non-linearity $\leq 0,5 \ \%$, sensitivity $\geq 10 \ mV/V$.

The calculation of non-linearity for two thicknesses of the membrane at a constant pressure (table 2) illustrates the relationship of $2K_{\rm H}$ from $d_{\rm M}$ in all other things being equal. The situation is well implemented, in particular, for crystals having the same plate. The equation of the following form is used to describe this dependence

$$2K_{\rm H} = Ad_{\rm M}^{-k},\tag{16}$$

where A – constant; k – exponent; k is determined from the calculated data by the formula

$$k = \frac{\lg \left(2K''_{\rm H}/2K'_{\rm H} \right)}{\lg (\bar{d}_{\rm M}/d_{\rm M}^{\rm min})} \,. \tag{17}$$

The calculation show that the nonli nearly increases faster than sensitivity by reducing the thickness of the membrane: $2K_{\rm H} \sim d_{\rm M}^{-4.5}$, while $S \sim d_{\rm M}^{-2}$. Affection of the thickness on the nonlinearity increases with increasing pressure, as indicated by calculations for IPD 5.2 crystal (table 2). It should be emphasized that a change in thickness of the membrane at constant pressure results in a change of values of all members of the formula (11).

For empirical data on the nonlinearity, the exact values of crystals' membrane thickness is usually absent. The exponent k may be calculated according by the formula:

$$k = \frac{2\lg(2K_{\rm H}''/2K_{\rm H}')}{\lg(S_2/S_1)}.$$
 (18)

The exponents *k* for three sensitivity ranges were obtained for an empirical relationship of the nonlinearity of sensitivity at a constant pressure of 10 kPa and an average membrane thickness of 25 μ m for IPD 5.2 crystals (variant A), [5], (fig. 4, curve *I*):

S, mV/V	1824	2430	3036
k	3,55	4,4	4,9

The increased sensitivity is caused by the decrease in membrane thickness. From obtained k, it follows that the impact on the non-linearity increases when it reduces.

Let us to estimated analyze the c fleet of reducing of the nominal pressure on the non-linearity of the output characteristic of the IPD 6 crystal at a constant sensitivity S = 36 mV/V:

	-			
Р _н , kPa	100	63	40	25
$d_{\rm M}, \mu{\rm m}$	35,7	28,4	22,6	17,9
$2K_{\rm H}, \%$	0,035	0,051	0,084	0,150

From the results it follows that the nonlinearly increases in the case of nominal pressure reduction at S = const.

Conclusion

The formula (11) for calculating of the nonlinearity was obtained on the basis of the selected equation (4) approximating an output characteristic. In conjunction with the empirical predictions (14) and (15) they adequately described the affection of sensitivity, membrane thickness and its design on the linearity of an output characteristic of silicon tensoconverters in the pressure range from 100 to a few kPa. The silicon tensoconverters with a membrane having three rigid center had the lowest propensity to nonlinearity of pressure conversion into an electrical signal.

The study was conducted with support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the State order for 2015 (project N_{2} 3571).

References

1. **Jerler V., Val'ter L.** Jelektricheskie izmerenija nejelektricheskih velichin poluprovodnikovymi tenzorezistorami. Perevod s nemeckogo pod red. Ja.V. Mal'kova. M.: Mir, 1974. 285 p.

2. Shelepin N. A. Osnovnye princi py sozdanija SPICE-modelej mikrojelektromehanicheskih velichin. *Sbornik "Nano- i mikrosistemnaja tehnika. Mir jelektroniki"*. Vyp. VII. Moskow, Tehnosfera, 2006, pp. 362–371.

3. **Ignat'eva E. V., Mihajlov Ju. A.** O pokazatele chuvstvitel'nosti konstrukcii kremnievyh tenzopreobrazovatelej davlenija. *Datchiki i sistemy*, 2008, no. 10, pp. 35–38.

4. Shelepin N. A., Danilova N. L., Pankov V. V., Suhanov V. S. Preobrazovateli davlenija — mikroshemy serii 1191, 1192, *Datchiki i sistemy*, 2007, no. 1, pp. 28–33.

5. Ignat'eva E. V., Mihajlov Ju. A., Pankov V. V. Vlijanie konstrukcii membrany s zhestkim centrom na parametry vyhodnoj harakteristiki kremnievogo tenzopreobrazovatelja davlenija, *Datchiki i sistemy*, 2009, no. 6, pp. 51–54.

6. **Ignat'eva E. V., Mihajlov Ju. A., Pankov V. V.** O povyshenii chuvstvitel'nosti kremnievyh integral'nyh tenzopreobrazovatelej davlenija, *Datchiki i sistemy*, 2010, no. 6, pp. 17–21.

7. Zemljannikov N. S., Danilova N. L., Pankov V. V., Suhanov V. S., Mihajlov Ju. A. Tenzorezistivnye preobrazovateli davlenija na osnove slozhnoprofilirovannyh kremnievyh membran, *Nano- i mikrosistemnaja tehnika*, 2013, no. 4, pp. 32–36.

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 621.3.049.776

В. Г. Спирин, д-р техн. наук, проф., e-mail: spv149@mail.ru, Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Арзамасский политехнический институт (Филиал НГТУ им. Р. Е. Алексеева)

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ МОНТАЖНОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОСБОРКИ

Поступила в редакцию 09.01.2015

Разработан алгоритм выбора материалов монтажной структуры микросборки, который обеспечивает требуемое тепловое сопротивление кондуктивного тракта любого компонента. Под монтажной структурой микросборки понимается набор конструкционных материалов, состоящий из платы и соединительных слоев, один из которых прикрепляет бескорпусной компонент к плате, а другой — плату к основанию микросборки.

Ключевые слова: микросборка, выбор материалов, тепловое сопротивление

Введение

В теории и практике проектирования тонкопленочной микросборки (МСБ) принято вначале разрабатывать топологию МСБ, а затем рассчитывать ее тепловой режим. В результате процесс проектирования топологии может повторяться многократно в целях оптимизации теплового режима [1, с. 140]. Такой подход может значительно увеличить трудоемкость проектирования топологии МСБ. Например, тонкопленочные резисторы (ТПР) в силу различной шероховатости подложек проектируются с различным удельным поверхностным сопротивлением р. Представим себе, что при проектировании топологии платы в качестве ее материала был выбран ситалл, а материалом резистивного слоя — PC-3710 с $\rho = 1000 \text{ Ом/ш}$. Затем при расчете тепловых режимов обнаружилось, что тот или иной компонент будет эксплуатироваться с недопустимым перегревом. Если выбрать материал платы с большей теплопроводностью, например поликор, который обладает большим значением шероховатости, то топологию платы придется проектировать заново, так как в этом случае ТПР проектируются с $\rho = 500 \text{ Om/d}$.

Следует отметить, что разнообразие методов монтажа компонентов и плат, а также материалов плат делают затруднительным выбор материалов монтажной структуры, которые формируют кондуктивный тракт по отводу теплоты от компонента.

Под монтажной структурой МСБ понимается набор конструкционных материалов, состоящий из платы и соединительных слоев, один из которых прикрепляет компонент к плате, а другой — плату к основанию МСБ. Типичная монтажная структу-

ра МСБ (рис. 1) состоит из соединительного слоя 2 (СС2), который прикрепляет бескорпусной компонент 1 к плате, платы 3 и соединительного слоя 4 (СС1), который прикрепляет плату к основанию 5 МСБ. Наиболее распространенными способами крепления компонентов к плате и платы к основанию МСБ являются приклеивание и пайка.

В работе [2] предложен метод выбора материалов монтажной структуры МСБ, который основан на расчете теплового сопротивления кондуктивного тракта для каждого компонента, являющегося источником теплоты (ИТ). Недостатком известного метода является то, что он дает завышенное значение теплового сопротивления, так как тепловые оболочки кондуктивного тракта выбираются в форме прямого параллелепипеда.

Основная проблема выбора материалов монтажной структуры заключается в том, что неизвестен материал платы, на основании которого выбирается удельное поверхностное сопротивление резистивной пленки и рассчитывается коэффициент формы ТПР. Поэтому невозможно достоверно оп-



ределить площадь, занимаемую ТПР, а следовательно, и площадь самой платы. Зато нам известна мощность, рассеиваемая компонентами, и их площадь. На основании этих данных можно рассчитать требуемое тепловое сопротивление кондуктивного тракта для каждого компонента.

Целью настоящей работы является разработка алгоритма выбора материалов монтажной структуры тонкопленочной МСБ с бескорпусными компонентами.



Рис. 2. Тепловая модель микросборки: 1 -компонент; 2 -плата; 3 -зона теплового влияния; 4 -CC2; 5 -линии теплового потока; 6 -CC1; 7 -основание корпуса МСБ *Fig. 2. Thermal model of microassemblage:* 1 -*component;* 2 -*board;* 3 -*zone of the thermal influence;* 4 -CC2; 5 -*lines of the thermal flow;* 6 -CC1; 7 -*base of MSB case*

Тепловая модель микросборки

Для выбора материалов монтажной структуры примем следующие ограничения:

- компоненты заменяются плоскими ИТ с той же мощностью рассеивания и площадью, равной площади компонента;
- вся теплота от компонентов отводится за счет теплопроводности (кондукции) через нижнюю поверхность основания корпуса МСБ. В этом случае теплота передается всегда от более горячих элементов конструкции плат к более холодным;
- коэффициенты теплопроводности материалов платы и соединяющих слоев СС1, СС2 постоянны в исследуемом диапазоне температур. Поверхности ИТ и основания корпуса МСБ изотермичны;
- температурное поле моделей одномерно. Тепловой поток (рис. 2) через соединительные слои 4 и 6 (СС1 и СС2) распространяется перпендикулярно основанию корпуса, а в плате тепловой поток распространяется под углом в 45° на всю ее толщину [3, с. 80; 4].

Конструкция кондуктивного тракта компонента характеризуется толщиной и теплопроводностью каждого из слоев многослойной монтажной структуры. Как видно из рис. 2, тепловая модель кондуктивного тракта компонента *1* состоит из трех тепловых оболочек, ограниченных линиями теплового потока *5*: прямых параллелепипедов *4*, *6*, образованных в CC2, CC1 и правильной усеченной пирамиды, образованной из платы *2*. Вся теплота от компонента передается корпусу 7 МСБ. Вокруг компонента формируется зона теплового влияния *3*.

Алгоритм выбора материалов монтажной структуры

Для упрощения описания алгоритма выберем материалы монтажной структуры (табл. 1), которые наиболее часто применяют при проектировании МСБ. При необходимости этот список может быть расширен. В качестве соединительных слоев выберем клей и припой, а в качестве материалов платы — стеклотекстолит, ситалл и поликор.

В качестве соединительных слоев CC1, CC2 для стеклотекстолитовых и ситалловых плат обычно используют клей, так как соединительный слой из

припоя применять неэффективно ввиду большого теплового сопротивления материалов плат. Способность структуры плата — соединительный слой 1(П — CC1) проводить теплоту можно оценить по общему удельному тепловому сопротивлению rединицы поверхности структуры в соответствии с выражением

$$r = r_{\Pi} + r_1 = h_{\Pi} / \lambda_{\Pi} + h_1 / \lambda_1,$$
 (1)

где r_{Π} , r_{I} — удельные тепловые сопротивления; h_{Π} , h_{I} — толщина; λ_{Π} , λ_{I} — коэффициенты теплопроводности соответственно платы, CC1.

Рассчитанные по выражению (1) значения удельного теплового сопротивления монтажных структур для выбранных материалов приведены в табл. 2.

Материалы в конструкции кондуктивного тракта для каждого компонента выбирают по следующему алгоритму.

1. Проводят выбор материала CC2 в соответствии с рекомендациями, приведенными в технических условиях на компонент.

Таблица 1

Параметры слоев кондуктивного тракта

Table 1

Parameters of the layers of the conductive path

	Соед тельны <i>Conn</i> lay	ини- й слой ecting ver	Matepиaл платы Board materials		
Параметр Parameters	Клей Glue	При- пой <i>Solder</i>	Стекло- тексто- лит Glass- fibre plastic	Си- талл Glassce- ramics	Поли- кор <i>Poly-</i> core
Коэффициент теплопроводности λ , BT/(мм · C°) Coefficient of heat conductivity λ , W/(mm · °C)	0,0015	0,039	0,001	0,0015	0,03
Толщина h, мм Thickness h, mm	0,1	0,065	0,2	0,6	0,5
Удельное тепловое сопротивление r , мм ² · °C/Вт Specific thermal resis- tance r , mm ² · °C/W	66,67	1,667	200	400	16,67

2. Компоненты заменяются плоскими ИТ с той же мощностью рассеяния и площадью, равной площади компонента. Находят максимальную допустимую температуру $T_{\rm d}$ участка платы, расположенного под компонентом, т. е. температуру плоского ИТ.

 Если в технических условиях приведены значения максимально допустимой температуры *p*—*n*-перехода *T_{pn}* и теплового сопротивления переход — корпус *R_{пк}*, то температура *T_д* определяется выражением

 $T_{\rm A} = T_{pn} - P(R_{\rm IIK} + R_2) = T_{pn} - P[R_{\rm IIK} + h_2/(\lambda_2 S)],$ где *P*, *S* — рассеиваемая мощность и площадь компонента; *R*₂, λ_2 — тепловое сопротивление и коэффициент теплопроводности соединительного слоя CC2.

Если в технических условиях приведены значения максимально допустимой температуры корпуса компонента T_{кд}, то температура T_д определяется выражением

$$T_{\rm m}=\,T_{\rm km}-\,PR_2=\,T_{\rm km}-\,Ph_2/(\lambda_2S).$$

3. Для каждого плоского ИТ рассчитывают требуемое тепловое сопротивление кондуктивного тракта, необходимое для отвода теплоты, которая образуется за счет собственного и наведенного перегрева:

$$R_{\rm T} = K_{\rm H} (T_{\rm A} - T_{\rm O})/P$$

где $K_{\rm H}$ — коэффициент наведенного перегрева, равный 1,1...1,2, который учитывает наведенный перегрев от других компонентов и ТПР; $T_{\rm o}$ — за-данная температура основания корпуса МСБ.

4. Рассчитывают фактическое тепловое сопротивление кондуктивного тракта компонента для выбранной из табл. 2 монтажной структуры:

$$R_{\rm nc} = R_{\rm n} + R_{\rm l}$$

где *R*_п, *R*₁ — тепловые сопротивления кондуктивного тракта компонента (соответственно платы и CC1).

Если длина l компонента не равна ширине b, то тепловое сопротивление платы находят по выражению [3, с. 80, 81]:

$$R_{\Pi} = \int_{0}^{h_{\Pi}} \frac{dz}{\lambda_{\Pi} S(z)} = \int_{0}^{h_{\Pi}} \frac{dz}{\lambda_{\Pi} (l+2z)(b+2z)} = \frac{1}{2\lambda_{\Pi} |l-b|} \ln \left| \frac{l(b+2h_{\Pi})}{b(l+2h_{\Pi})} \right|,$$
(2)

Таблица 2

Удельное тепловое сопротивление монтажных структур

Table 2 Specific thermal resistance of the assembly structures

Структура П—СС1 Structure P—СС1	<i>r</i> , мм ² · °C/Вт <i>r, mm</i> ² · °C/W
Ситалл — клей Glassceramics — glue	467
Стеклотекстолит — клей Glass-fiber plastic — glue	267
Поликор — клей Glass-fiber plastic — glue	83,3
Поликор — припой Polycore — solder	18,3

где $h_{\rm II}$, $\lambda_{\rm II}$ — толщина и коэффициент теплопроводности платы.

При l = b выражение (2) принимает вид

$$R_{\Pi} = \frac{h_{\Pi}}{\lambda_{\Pi} l(l+2h_{\Pi})}.$$

Так как объемная тепловая модель слоя CC1 представляет собой прямой параллелепипед, то тепловое сопротивление этого слоя рассчитывают по формуле

$$R_1 = \frac{r_1}{(l+2h_{\rm II})(b+2h_{\rm II})},$$

где $r_1 = h_1/\lambda_1$ — удельное тепловое сопротивление. 5. Для каждого компонента проверяют условие $R_r \ge R_{roc}$. (3)

го тракта компонента выбирают материалы рассчитанной монтажной структуры. Если условие (3) не выполняется, то выбирают более теплопроводящую структуру из табл. 2 и повторяют расчет по настоящему алгоритму до тех пор, пока не выполнится условие (3).

Как правило, большинство компонентов рассеивают небольшую мощность, поэтому их можно устанавливать на платы из ситалла или стеклотекстолита, а в качестве СС1 выбирать клей. На стеклотекстолитовые платы можно устанавливать пассивные реактивные компоненты, а также полупроводниковые приборы, которые характеризуются малыми числом выводов и мощностью рассеяния. Компоненты, которые рассеивают большую мощность, очевидно, придется устанавливать на платы с большей теплопроводностью, например из поликора или кремния, а в качестве СС1 выбирать припой.

После выбора материалов монтажной структуры компоненты и ТПР группируют и при необходимости размещают на отдельных платах. При этом возможны следующие методы компоновки МСБ:

- функционально-узловой метод, если монтажная структура с выбранной теплопроводностью подходит для всех компонентов МСБ;
- интегрально-групповой метод [2], если компоненты МСБ требуют разных материалов монтажной структуры. В этом случае достигается компромисс между массогабаритными показателями и себестоимостью МСБ.

Заключение

- Разработан алгоритм выбора материалов монтажной структуры МСБ, который обеспечивает требуемое тепловое сопротивление кондуктивного тракта любого компонента.
- Выбор материалов монтажной структуры для всех компонентов должен предшествовать разработке топологии МСБ, что сокращает трудоемкость ее проектирования.
- После выбора материалов монтажной структуры МСБ легко принять решение о методе ее компоновки.

Список литературы

1. Роткоп Л. Л., Спокойный Ю. Е. Обеспечение тепловых режимов при конструировании радиоэлектронной аппаратуры. М.: Советское радио, 1976. 230 с.

2. Спирин В. Г. Метод компоновки плат микросборки // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2004. № 1. С. 11—13. 3. Закс Д. И. Параметры теплового режима полупроводниковых микросхем. М.: Радио и связь, 1983. 124 с.

4. Спирин В. Г. Расчет и исследование стационарного теплового режима тонкопленочной микросборки // Проектирование и технология электронных средств. 2005. № 1. С. 27—32.

V. G. Spirin, D. Sc., Professor, spv149@mail.ru,

Nizhny Novgorod State Technical University named after R. E. Alekseyev, Arzamas Polytechnic Institute (Branch of NNSTU named after R. E. Alekseyev)

Selection of Materials for the Assembly Structure of Microassemblage

An algorithm was developed for selection of materials for the assembly structure of microassemblage, which ensures the required thermal resistance of the conductive path of any component. The assembly structure of the microassemblage is understood as a set of structural materials consisting of a board and connecting layers, one of which fastens the unpackaged component to a board, and the other one fastens the board to the microassemblage base. After selection of the materials for the assembly structure components the thin-film resistors and cluster, if necessary, are placed on separate boards. Thus the following methods of configuration of microassemblage are possible.

- Functional-central method, if the assembly structure with the chosen heat conductivity suits all the components of a microassemblage and the passive components occupy little space.
- Integral-group method, if the components of a microassemblage demand different materials of an assembly structure. In this case a compromise between the weight-dimension parameters and the microassemblage cost is attained.

Keywords: microassemblage, selection of materials, thermal resistance

Introduction

According to the theory and practice of designing of a thinfilm microassemblage (MSB) first, its topology should be developed, and then a thermal mode should be calculated. As a result, the topology designing can be repeated many times with a view of optimization of the thermal mode [1, p. 140]. The approach can increase the labor-intensiveness of designing of MSB topology. For example, the thin-film resistors (TFR) owing to different roughness of their substrates are designed with various specific surface resistance p. Let us imagine, that for designing of a board topology glassceramicsis was chosen as a material, and the material of the resistive layer was PC-3710 with $\rho = 1000 \text{ Ohm}/\Box$. Calculation of the thermal modes revealed that the component would be operated with an inadmissible overheat. If we choose for the board a material with higher heat conductivity, for example, polycore, which is characterized by big roughness, the board topology should be designed anew, because TFR is designed with $\rho = 500 \text{ Ohm}/\Box$.

Big variety of installation components and boards, and also of their materials, complicates selection of materials for an assembly structure, which form a conductive path for removal of warmth from a component. An assembly structure of MSB is understood as a set of construction materials consisting of a board and connecting layers, one of which attaches a component to the board, and another attaches a board to the base of MSB. A typical MSB assembly structure (fig. 1) consists of a connecting layer 2 (CC2) 2, which attaches unpackaged component I to the board, board 3 and connecting layer 4 (CC1), which attaches a board to the base 5 of MSB. The most widespread methods of fastening of components to a board and of a board to base of MSB are gluing and soldering.

In [2] the proposed choice of materials for the assembly of MSB structure is based on calculation of the thermal resistance conductive path for a component, which is a source of heat. A drawback of the method is that it overestimates the value of the thermal resistance, because the thermal covers of the path are selected in the form of a right parallelepiped.

The basic problem in selection of the materials for an assembly structure is that we do not know the material of the board, on the basis of which the specific surface resistance of a resistive film is selected and the form factor of TFR is calculated. Therefore it is impossible to determine authentically the area occupied by TFR and the area of a board. But the power scattered by the components and their area are known. On the basis of the data it is possible to calculate the required thermal resistance of the conductive path for each component. The aim of the present work is development of an algorithm for selection1 of materials for an assembly structure of thin-film MSB with unpackaged components.

Thermal model of microassemblage

For selection of the material for an assembly structure we will apply certain restrictions.

- The components are replaced with IT with the same scattering power and the area equal to the area of a component;
- All the heat from the components is taken away due to heat conductivity (conduction) through the bottom surface of the base of MSB case. In this case the heat is always transferred from the hotter elements of a board design to the colder ones;
- The coefficients of thermal conductivity of the board materials and of the connecting layers of CC1 CC2 are constant in the investigated range of the temperatures. Surfaces of IT and base of MSB case are isothermal;
- The temperature field of the models is one-dimensional. The thermal flow (fig. 2) through the connecting layers 4 and 6 (CC1 and CC2) extends perpendicularly to the case base, and in the board the thermal flow extends at the angle of 45° through all of its thickness [3, p. 80, 4].

The design of the conductive path is characterized by the thickness and heat conductivity of each of the layers of a multilayered assembly structure. A thermal model of the conductive path of component 1 consists of three thermal covers limited by the lines of the thermal flow 5: right parallelepipeds 4, 6, formed in CC2, CC1 and the right truncated pyramid formed from board 2 (fig. 2). All the heat from the component is transmitted to the base 7 of MSB and zone of thermal influence 3 is formed around it.

Algorithm for selection of the materials for an assembly structure

For the purpose of the algorithm's simplification let us select the materials for an assembly structure (table 1), often applied for designing of MSB. If necessary, this list can be expanded. As the connecting layers we will choose glue and solder, and as board materials - glass-fiber plastic, glassceramics and polycore.

For connecting layers CC1, CC2 a glue is used for the glassfiber plastic and glassceramic boards, since the connecting layer of a solder is inefficient due to high thermal resistance of the materials of the boards. It is possible to estimate the ability of the board structure — connecting layer 1 (P-CC1) to conduct heat by the general specific thermal resistance r of a unit of the surface of the structure according to the following formula:

$$= r_{\Pi} + r_{1} = h_{\Pi} / \lambda_{\Pi} + h_{1} / \lambda_{1}, \qquad (1)$$

where r_{Π} , r_1 — specific thermal resistances; h_{Π} , h_1 — thickness; λ_{Π} , λ_1 — coefficients of heat conductivity, accordingly, of board, CC1.

The specific thermal resistance of the assembly structures calculated by formula (1) for the selected materials is presented in table 2.

The materials for components in the design of the conductive path are selected in accordance with the following algorithm.

1. CC2 material is selected in accordance with the recommendations in the specifications for a component.

2. The components are replaced with flat IT with the same power of scattering and the area equal to the area of the component. The maximal admissible temperature $T_{\rm A}$ is determined for the section of the board located under the component, that is, the temperature of a flat IT.

If the specifications contain the maximal admissible temperature of p-n transition T_{pn} and thermal resistance transition – case of $R_{\Pi K}$, T_{Λ} is determined by the following expression

$$T_{\rm II} = T_{pn} - P(R_{\rm IIK} + R_2) = T_{pn} - P[R_{\rm IIK} + h_2/(\lambda_2 S)],$$

where P, S – scattered power and component area; R_2 , λ_2 – thermal resistance and coefficient of heat conductivity of the connecting layer CC2.

If the specifications contain the maximal admissible tem-• perature of the case of component $T_{\kappa\pi}$, T_{π} is determined by the following expression:

$$T_{\rm m} = T_{\rm KM} - PR_2 = T_{\rm KM} - Ph_2/(\lambda_2 S).$$

3. For each flat IT we calculate the required thermal resistance of the conductive path for removal of the heat generated due to its own and induced overheat:

$$R_{\rm T} = K_{\rm H}(T_{\rm A} - T_{\rm O})/P,$$

where $K_{\rm H}$ – coefficient of the induced overheat equal to 1,1...1,2 which takes into account the induced overheat from the other components and TFR; T_0 – the set temperature of the base of MSB case.

4. The actual thermal resistance of the conductive path of the component for the assembly structure selected from table 2 is calculated.

$$R_{\rm nc} = R_{\rm n} + R_{\rm l},$$

where R_{Π} , R_1 – thermal resistances of the conductive path of the component: board and CC1.

If the length l of the component is not equal to the width b, the thermal resistance of the board is determined by the expression [3, p. 80, 81]:

$$R_{\Pi} = \int_{0}^{h_{\Pi}} \frac{dz}{\lambda_{\Pi} S(z)} = \int_{0}^{h_{\Pi}} \frac{dz}{\lambda_{\Pi} (l+2z)(b+2z)} =$$
$$= \frac{1}{2\lambda_{\Pi} |l-b|} \ln \left| \frac{l(b+2h_{\Pi})}{b(l+2h_{\Pi})} \right|,$$
(2)

where h_{Π} , λ_{Π} – thickness and coefficient of thermal conductivity of the board.

At l = b expression (2) acquires the following form:

$$R_{\Pi} = \frac{h_{\Pi}}{\lambda_{\Pi} l(l+2h_{\Pi})}.$$

Since the volume thermal model of layer CC1 is a right parallelepiped, its thermal resistance is calculated according to the formula:

$$R_1 = \frac{r_1}{(l+2h_{\rm II})(b+2h_{\rm II})},$$

where $r_1 = h_1 / \lambda_1$ — specific thermal resistance.

5. For each component the following condition is checked:

$$R_{\rm T} \ge R_{\rm \Pi C}.$$
 (3)

6. If (3) is implemented, the calculations are finished and the materials of the calculated assembly structure are selected as the design of the conductive component path. If (3) is not implemented, a more heat-conducting structure is selected from table 2 and the calculation in accordance with the present algorithm are repeated until the condition (3) is met.

Most of the components scatter little power, and they can be installed on boards from glassceramics or glass fiber plastic, and glue can be selected as CC1. On glass fiber plastic boards it is possible to install passive jet components and semi-conductor devices, which are characterized by a small number of outputs and scattering power. The components which scatter big power should be installed on boards with higher heat conductivity, for example, from polycore or silicon, and solder should be chosen as CC1.

After selection of the materials for the assembly structure the components and TFR are grouped and placed on separate boards. At that, the following methods of configuration of MSB are possible:

- Functional-node method, if the assembly structure with the chosen heat conductivity suits all the MSB components and the passive components require little space;
- Integral-group method [2], if the MSB components demand different materials of the assembly structure. In this case a compromise is reached between the weight-dimension indicators and MSB cost.

Conclusion

- An algorithm was developed for selection of materials for MSB structure, which ensure the demanded thermal resistance of the conductive path of any component.
- Selection of the materials for an assembly structure for components should precede the development of MSB topology, which reduces the labor input of designing.
- After selection of the materials for MSB assembly structure it is easy to take a decision on a configuration method.

References

1. Rotkop L. L., Spokoynyiy Yu. E. Obespechenie teplovyih rezhimov pri konstruirovanii radioelektronnoy apparaturyi. M.: Sovetskoe radio, 1976. 230 p. 2. **Spirin V. G.** Metod komponovki plat mikrosborki. *Tehnologiya*

Spirin V. G. Metod Komponovki plat mikrosborki. *Tehnologiya i konstruirovanie v elektronnoy apparature*. 2004, no. 1, pp. 11–13.
 Zaks D. I. *Parametryi teplovogo rezhima poluprovodnikovyih mikroshem*. M.: Radio i svyaz, 1983. 124 p.
 Spirin V. G. Raschet i issledovanie statsionarnogo teplovogo rezhima tonkoplenochnoy mikrosborki. *Proektirovanie i tehnologiya elektronnyih sredstv*. 2005, no. 1, pp. 27–32.

Элементы MHCT Micro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 66.081.4, 681.586.672

И. А. Пронин, аспирант, e-mail: pronin_i90@mail.ru Пензенский государственный университет (г. Пенза, Россия), Софийский университет "Св. Климент Охридский" (г. София, Болгария)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГОМОПЕРЕХОДОВ ZnO/ZnO — *Me, Me* — Cu, Fe

Поступила в редакцию 28.02.2015

Разработаны и всесторонне изучены газовые сенсоры на основе гомопереходов в пленках чистого и легированного медью и железом оксида цинка, полученные с помощью золь-гель технологии. Предложены модели формирования пленок ZnO и газочувствительности, основанные на возникновении эффекта Зеебека и пьезоэлектрического эффекта в гомопереходах. Исследованы температурные и концентрационные зависимости газочувствительности к этанолу.

Ключевые слова: газовый сенсор, золь-гель технология, гомопереходы на основе ZnO

Введение

Наноматериалы на сегодняшний день находят широкое применение в различных видах наноразмерных функциональных устройств, химической промышленности, медицинской диагностике, приготовлении пищевых продуктов, оборонно-промышленном комплексе и в бытовых устройствах [1, 2]. Среди них особое место занимают полупроводниковые материалы, такие как ZnO, SnO₂, TiO₂, ввиду их уникальных физических и химических свойств, возникающих в наноразмерном состоянии [3]. Одна из актуальных областей применения оксида цинка — разработка газовых сенсоров. На сегодняшний день известны хеморезистивные, потенциометрические, амперометрические, термоэлектрические, волоконно-оптические биохимические газовые сенсоры, сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса [4]. Однако разработка высокоселективных устройств, работающих при низких температурах, до сих пор остается проблемой.

Все традиционные методы улучшения чувствительности [5] связаны с контролем размера и формы нанокристаллитов, использованием 1*D*, полых, пористых, иерархически организованных материалов, контролем толщины, фазового состава нанопленок чувствительных элементов, внедрением модификаторов и каталитических добавок. Также имеются инженерные подходы улучшения газочувствительности: световая активация, преконденсация, импульсный режим работы сенсора. Тем не менее, несмотря на значительные усилия по улучшению сенсорных свойств материалов, традиционные подходы не смогут обеспечить высокую чувствительность сенсоров на их основе. Также интенсивно развивается технология резистивных сенсоров на основе композитов "изолирующий полимер — проводник" (металл, фуллерены, карбон, нанотрубки) [6, 7]. Они получали сенсорный ответ на уровне 100 000 и больше. Тем не менее главная проблема этих сенсоров — это низкая воспроизводимость и достаточно узкий диапазон концентраций, который можно определить. Особую актуальность в настоящее время приобретают термоэлектрические газовые сенсоры.

В работе [8] показана возможность с помощью термоэлектрического сенсора с каталитическим слоем Pd/Al_2O_3 измерять низкие (менее 1 ppm) концентрации CO, CH₄, CO₂, содержащиеся в выдыхаемом человеком воздухе, что открывает новую междисциплинарную область диагностики заболеваний с помощью термоэлектрических газовых сенсоров. В работах [9—11] также продемонстрирована актуальность применения термоэлектрических сенсоров для анализа газов при рабочих температурах вплоть до комнатных.

В работе исследован новый тип потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO — *Me*, полученных золь-гель методом, в основе которых лежат эффекты Зеебека и пьезоэлектрический эффект.

1. Эксперимент

В эксперименте использовали следующие материалы и реагенты: дигидрат ацетата цинка $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, 2-метоксиэтанол



Рис. 1. Структура образцов и методика их получения *Fig. 1. Structure of the samples and methods for their obtaining*

СН₃OCH₂CH₂OH, 2-аминоэтанол HOCH₂CH₂NH₂, нонагидрат нитрата железа Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, дигидрат ацетата меди (CH₃COO)₂Cu · 2H₂O — производство *Sigma-Aldrich*[®], США; керамические подложки *Rubalit*[®] 710 (20×10×0,63 мм) — производство *CeramTec*, Германия.

Для приготовления пленок ZnO, ZnO-Cu и ZnO-Fe для гомопереходов (рис. 1) использовали следующие прекурсоры: дигидрат ацетата цинка $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$; 2-метоксиэтанол; 2-аминоэтанол; нонагидрат нитрата железа Fe(NO₃)₃ · 9H₂O или дигидрат ацетата меди (CH₃COO)₂Cu · 2H₂O в значимости от требуемого состава (при приготовлении пленок ZnO последние реагенты не вводили). Все прекурсоры смешивали в круглодонной колбе и перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. Дальнейшее перемешивание проводили в течение 60 мин с помощью магнитной мешалки при температуре 60 °C. После процессов перемеши

вания золь созревал в течение 24 ч при комнатной температуре.

Процесс получения гомопереходов ZnO/ZnO—*Me*, где *Me* — Fe, Cu — происходил в два этапа: формирование нижнего слоя чистого оксида цинка и формирование верхнего слоя оксида цинка, легированного металлами. Все слои получены методом погружения в золь (*dip-coating*). При формировании нижнего слоя подложку погружали на 2/3 длины в золь и просушивали при 80 °C в течение 30 мин. Этот этап повторяли 3 раза для формирования необходимой толщины пленки. В дальнейшем проводили отжиг полученной структуры при температуре 500 °С в течение 60 мин. Формирование верхней пленки состава ZnO—*Me* проводили аналогичным методом, причем погружение подложки в золь происходило с другой стороны и слои формировались двумя и тремя погружениями для каждого состава.

Фазовый состав и размер кристаллитов пленок был исследован с помощью рентгеновского фазового анализа на рентгеновском дифрактометре *D*8 *Advance (Bruker*, США) с использованием Cu-*K*α излучения (длина волны — 1,5406 Å) в диапазоне 20 20...80°.

Исследование морфоструктуры поверхности полученных пленок проводили на атомно-силовом микроскопе *NTEGRA Therma* (*NT-MDT*, Россия, г. Зеленоград) в контактном, полуконтактном и бесконтактном режимах и на растровом электронном микроскопе *JSM* 5510 (*JEOL*, Япония).

2. Теория, расчеты

2.1. Формирование пленок на основе ZnO методом золь-гель технологии

В золь-гель процессе молекулярные прекурсоры претерпевают ряд превращений в золе: гидролиз; полимеризация с последовательным добавлением ионов и образованием оксо-, гидроксил- или аквамостиков; конденсация путем дегидратации; зарождение и рост коллоидных частиц [12—14]. Рассмотрим процессы, происходящие на начальных этапах синтеза при приготовлении золей по разработанной методике.

Прямые процессы гидролиза и конденсации катионов Zn^{2+} (процессы 2, 3 на рис. 2), происходящие согласно схемам

$$(CH_{3}COO)_{2}Zn + H_{2}O \leftrightarrow ZnOH(CH_{3}COO) + CH_{3}COOH,$$
$$2ZnOH(CH_{3}COO) \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow CH_{3}COO-Zn-O-Zn-CH_{3}COO + H_{2}O$$

протекают относительно медленно вследствие низкой концентрации воды, вводимой в процессы син-



Puc. 2. Схема процессов, происходящих в исходных растворах Fig. 2. Scheme of the processes in the initial solutions

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2015 –

теза из кристаллогидрата (CH₃COO)₂Zn · 2H₂O, т. е. $[H_2O]/[Zn^{2+}] = 2$ [15]. Введение в реакционную смесь 2-аминоэтанола, выступающего в качестве комплексообразующего агента, также задерживает конденсацию Zn(II) — процесс 1, рис. 2. Однако присутствие этого амина, являющегося слабым основанием, смещает pH раствора в щелочную сторону, что способствует образованию ZnO. Присутствие ацетат-иона также играет большую роль в образовании комплекса с Zn²⁺ (процесс 4), которое протекает в конкуренции с 2-аминоэтанолом. В целом, три нуклеофила (2-аминоэтанолом. СH₃COO⁻, OH⁻) конкурируют за образование комплекса с Zn²⁺. Наличие OH⁻ приводит к образованию олигомеров оксоацетатов цинка.

Процесс 7, связанный с образованием оксоацетатов цинка, можно для примера схематически отразить следующим уравнением [16]:

$$5(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O \leftrightarrow$$

 $\leftrightarrow Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 8CH_3COOH.$

Этот процесс номинально не требует дополнительной воды. В золях начальных этапов их созревания формирование молекулярных кластеров происходит на основе следующих соединений: $Zn_{10}O_4(CH_3COO)_{12}$, $Zn_4O(CH_3COO)_6$, $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ [17].

Конденсация продуктов гидролиза (процессы 3, 6) приводит к формированию коллоидных растворов на основе частиц оксида цинка с прикрепленными к поверхности ацетатными лигандами.

Введенные в исходную смесь соли меди и железа также претерпевают процессы гидролиза и поликонденсации с последующим образованием статистических полимеров. Рассмотрим один из возможных механизмов данных процессов на примере $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [18]. На первом этапе возможны обменные реакции нитрата с молекулами спирта по схеме:

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3ROH \leftrightarrow RO - Fe - OR + + 3HNO_3 + 9H_2O,$$

где $R = CH_3OCH_2CH_2$ —. Полученные продукты претерпевают гидролиз и поликонденсацию:

$$= Fe - OR + H_2O \leftrightarrow = Fe - OH + ROH,$$

$$= Fe - OH + HO - Zn^{+} \leftrightarrow = Fe - O - Zn^{+} + H_{2}O.$$

Математическое моделирование процессов гидролиза и поликонденсации в золях достаточно затруднено, поскольку гидролитическая поликонденсация является сложным параллельно-последовательным процессом, многие стадии которого, особенно ранние, обратимы, например за счет протекания реэтерификации и алкоголиза [19]. Поэтому воспользуемся подходом, предложенным автором в работе [20]. Упрощенно будем считать, что скорость убыли концентрации ацетата цинка —

 $\frac{dN'}{dt}$ — реакция псевдопервого порядка, т. е.

$$-\frac{dN'}{dt} = kN',\tag{1}$$

где *k* — константа скорости. Кинетику поликонденсации продуктов гидролиза будем описывать с помощью уравнения Смолуховского:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^2,$$
 (2)

где $-\frac{dc}{dt}$ — скорость убыли гидролизовавшихся час-

тиц за счет процессов поликонденсации; $K = \frac{3k_bT}{3\eta}$ —

константа коагуляции; k_b — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η — вязкость золя. Решением уравнения (2) является гиперболическая функция времени $c(t) = \frac{c_0}{Kc_0t+1}$, где c_0 —

начальная концентрация частиц.

Для совместного решения уравнений (1) и (2) и учета возможности протекания параллельно-последовательных процессов сделаем ряд допущений (рис. 3, *a*):

- разобьем время протекания процессов гидролитической поликонденсации на интервалы δ*t*; будем считать, что внутри каждого интервала происходят только процессы поликонденсации в соответствии с уравнением (2);
- в начале каждого интервала δt_i в реакционную смесь вбрасывается некоторое количество мономеров Δ_i, сформировавшихся путем гидролиза в соответствии с формулой (1) [21].

При стремлении $\delta t \rightarrow 0$ зависимость концентрации частиц в золе будет стремиться к своему истинному виду, который исключает колебательный характер зависимости. Для расчета среднего размера частиц в золе $\langle d \rangle$ воспользуемся следующим уравнением [22]:

$$\langle d \rangle = \beta d_0 \left(\frac{c_0}{c(t)} \right)^{1/D}, \tag{3}$$

где
 β — коэффициент, характеризующий переход "массовый фрактал — поверхностный фрактал";







Рис. 4. Агрегаты, полученные по моделям "частица — кластер" и "кластер — кластер"

Fig. 4. Aggregates received on "particle — cluster" and "cluster — cluster" models

*d*₀ — размер мономера; *D* — фрактальная размерность частиц.

При моделировании зависимости (3) будем считать, что на ранних этапах созревания золей сборка частиц описывается в рамках модели диффузионно-лимитированной агрегации (*DLA*), продуктом которой является агрегат Виттена-Сендера с фрактальной размерностью D = 2,5 (рис. 4, *a*). На более поздних этапах созревания имеет место кластер-кластерная агрегация, при которой агрегаты, образовавшиеся на первом этапе, формируют перколяционную структуру (рис. 4, *b*) [23].

Численное решение уравнения (3) с учетом (1) и (2) приведет к зависимости вида, представленного на рис. 3, *b*. На первом этапе происходит рост агрегата по закону, близкому к степенному. В дальнейшем, достигая стабильного размера, частицы прекращают свой рост.

Процессы кластер-кластерной агрегации могут продолжаться в золе до тех пор, пока все мономеры не закрепятся на остове, т. е. произойдет фазовый переход с образованием перколяционного стягивающего кластера, представляющего собой трехмерную полимерную сетку — гель [24]. Однако чаще всего этого не происходит вследствие спинодального распада раствора [25]. Часто при золь-гель процессах спинодальный распад может происходить до достижения порога перколяции и образования перколяционного кластера. Это связано с таким хорошо известным явлением физики поли-

меров, как химическое переохлаждение. Иными словами, с ростом полимера уменьшается конфигурационная составляющая энтропии, и свободная энергия Гиббса может стать положительной.

Следуя решеточной модели раствора Флори-Хаггинса, энергию Гиббса раствора полимера G^{mix} можно определить по следующей формуле [26]:

$$G^{mix} = Wx(1-x) + TR(x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)), \quad (4)$$

где W — параметр межатомного взаимодействия "полимер—растворитель"; x — мольная доля полимера в растворе; R — универсальная газовая постоянная. Анализ зависимости (4) показывает, что данная функция имеет два минимума на всем участке, между которыми система склонна к распаду. Математически это описывается уравнением

 $\left(\frac{\partial G^{mix}}{\partial x}\right)_{T, p} = 0$ (рис. 5, *a*). Однако, если рассмотреть

систему между нулями функции $\left(\frac{\partial^2 G^{mix}}{\partial x^2}\right)$

(рис. 5, *b*), то окажется, что энергия Гиббса механической смеси при всех составах будет меньше энергии Гиббса раствора, а это приведет к практически мгновенному распаду золя на две фазы — одну, обогащенную полимером, другую — обогащенную растворителем [27, 28]. Данный процесс — спинодальный распад — приводит к появлению лабиринтных структур.

Пользуясь уравнением спинодали
$$\left(\frac{\partial^2 G^{mix}}{\partial x^2}\right)_{T, p} = 0$$

найдем граничные составы, при которых происходит спинодальный распад, — спиноды:

$$x_{c_{1,2}} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2RT}{W}} \right).$$
 (5)

На этапе сушки пленок, сформированных методом погружения в золь, протекающем в течение 30 мин при 80 °C, происходит испарение растворителя и удаление органических летучих загрязнителей. На этапе отжига пленок при 500 °C происходит синерезис геля и формирование кристаллической структуры на основе оксида цинка за счет разложения продуктов поликонденсации. В самом простом виде данный процесс можно описать уравнением

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O.$$

В зависимости от типа подложки имеется возможность получать ориентированные пленки ZnO методом золь-гель технологии [15]. Рост зерен ZnO всегда происходит вдоль оси Z, а ориентация по-



Рис. 5. Зависимости первой и второй производной от энергии Гиббса раствора по концентрации от состава

Fig. 5. Dependences of the first and second derivatives on Gibbs energy of a solution by concentration from composition

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 8, 2015 -



Рис. 6. Кристаллографическое ориентирование пленок ZnO Fig. 6. Crystallographic orientation of ZnO films

лученной пленки зависит от взаимодействия частиц между собой и с подложкой. В случае нанесения непрерывной пленки агрегаты взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с подложкой, что приводит к преимущественному росту Z-ориентированных кристаллитов перпендикулярно подложке (рис. 6, a). При нанесении разбавленного золя, осаждающегося на поверхности в виде разрозненных кластеров, взаимодействие частица — подложка будет доминировать, приводя к тому, что Z-ориентированные кристаллиты будут формироваться параллельно подложке (рис. 6, b).

При нанесении на подложку сетчатой перколяционной или лабиринтной структуры ее ориентирующее влияние существенно уменьшается, что приводит к возникновению неориентированной поликристаллической структуры. Тем не менее отметим, что формирование ориентированных трехмерных ветвей возможно при ряде условий в процессе созревания золя по механизму Oriented Attachment [29].

2.2. Механизмы газочувствительности

Исследование газочувствительных характеристик и электрических параметров разработанных сенсоров проводили путем измерения электродвижущей силы (ЭДС) на воздухе и в присутствии газа-анализатора. Для этого к верхнему и нижнему слоям прижимали медные контакты (см. рис. 1, *a*), образец помещали в трубную печь, разогретую до требуемой температуры, через которую проходил поток паров этанола заданной концентрации. Медные провода от контактов были вынесены из печи и прикреплены к контактам вольтметра при комнатной температуре. Вклад в возникновение ЭДС на гомопереходе ZnO/ZnO-*Me* вносят ряд механизмов, основные из которых — эффект Зеебека и пьезоэлектрический эффект.

Вклад эффекта Зеебека. На рис. 7 (см. четвертую сторону обложки) схематически показана структура виртуальной термопары, возникающей при разо-греве трубной печи. В этом случае интерфейс го-

моперехода играет роль спая. Тогда выражение для возникающей за счет эффекта Зеебека разности потенциалов ΔU примет следующий вид [30]:

$$\Delta U = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T, \tag{6}$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты Зеебека нижнего и верхнего слоев соответственно; ΔT — перепад температур.

Коэффициенты Зеебека для электронного α_n и дырочного α_p полупроводников запишем следующим образом [31]:

$$\alpha_{n} = -\frac{k_{b}}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{nh^{3}}{2(2\pi m_{n}k_{b}T)^{3/2}} \right) \right);$$

$$\alpha_{p} = \frac{k_{b}}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{ph^{3}}{2(2\pi m_{p}k_{b}T)^{3/2}} \right) \right), \qquad (7)$$

где q — заряд электрона; r — фактор рассеяния; h — постоянная Планка; n, p — концентрации электронов и дырок соответственно; m_n, m_p — эффективные массы электронов и дырок соответственно.

Чтобы упростить расчеты, будем моделировать систему ZnO/ZnO-Fe, поскольку железо является донорной примесью в оксиде цинка [32]. В этом случае, согласно (7), коэффициенты Зеебека верхнего и нижнего слоев будут одного и того же знака, что существенно упростит задачу расчета разности потенциалов. В этом случае считая, что α_i слабо зависит от температуры, перепишем уравнение (6) в таком виде:

$$\Delta U = \frac{k_b}{q} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \Delta T.$$
(8)

Таким образом, чтобы рассчитать изменение разности потенциалов при воздействии на образец газов, необходимо найти функциональные зависимости n_1 , $n_2 = f(p')$, где p'— парциальное давление газа-анализатора. Для расчета сделаем ряд приближений [33]:

- изменение концентрации электронов в нижнем слое n₁ ввиду его изоляции пренебрежимо мало;
- верхний слой ZnO-*Me* представляет собой сплошной тонкий слой;
- толщина верхнего слоя намного меньше длины экранирования Дебая, т. е. применимо приближение плоских зон.

Условие адсорбционного равновесия в случае, когда адсорбция не сопровождается диссоциацией, имеет вид [34]

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q^0}{k_b T}\right) + v^+ N^+ \exp\left(-\frac{q^+}{k_b T}\right) + v^- N^- \exp\left(-\frac{q^-}{k_b T}\right), \qquad (9)$$

где γ — кинетический коэффициент Лэнгмюра; P — давление; N^* — поверхностная концентрация адсорбционных центров; N — поверхностная кон-

+

центрация всех сортов адсорбированных молекул; v^0 , v^{\pm} — вероятности десорбции частиц в нейтральной, положительно и отрицательно заряженных формах; N^0 , N^{\pm} — поверхностные концентрации соответствующих форм адсорбированных молекул; q^0 , q^{\pm} — дифференциальная теплота адсорбции соответствующих форм. Однако равновесие с газовой фазой в случае невырожденного полупроводника поддерживается исключительно за счет "слабой", нейтральной формы хемосорбированных частиц [34], т. е. уравнение (9) можно переписать в виде

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q^0}{k_b T}\right). \tag{10}$$

Вводя обозначение $p'_i = \frac{P_i}{\gamma v^i \exp\left(-\frac{q^i}{k_b T}\right)}$ — пар-

циальные нормированные давления, перепишем условия адсорбционного равновесия (10) для кислорода (газ-окислитель) и этанола (газ-восстановитель), при условии, что газ-окислитель, хемосорбируясь, забирает электрон у полупроводника и заряжается отрицательно, а газ-восстановитель отдает электрон в зону проводимости полупроводника и заряжается положительно:

$$\begin{cases} p_{gr}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{gr} - N_{gr}^+ = N_{gr}^0, \\ p_{go}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{go} - N_{go}^- = N_{go}^0, \end{cases}$$
(11)

где p_{gr} , p_{go} — парциальные нормированные давления этанола и кислорода соответственно; N_{gr} , N_{go} поверхностная концентрация адсорбированных (заряженных и нейтральных) этанола и кислорода соответственно; N_{gr}^+ , N_{go}^- — поверхностная концентрация заряженных форм этанола и кислорода соответственно; N_{gr}^0 , N_{go}^0 — поверхностная концентрация нейтральных форм этанола и кислорода соответственно. Следует отметить, что система (11) справедлива при условии, что не происходит прямых реакций между кислородом и этанолом, а кислород существует на поверхности только в форме O⁻. Вероятность того, что частица останется нейтральной на поверхности полупроводника, описывается статистикой Ферми-Дирака [35]:

$$N_{gr}^{0} = N_{gr} \frac{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_{D} + E_{F}}{k_{b}T}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_{D} + E_{F}}{k_{b}T}\right)},$$
 (12)

$$N_{go}^{0} = N_{go} \frac{2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_b T}\right)},$$
(13)

где E_D , E_A — энергии ионизации донорного и акцепторного уровней соответственно; E_F — энергия Ферми полупроводника. Для дальнейшего анализа перейдем к отсчету энергии от дна зоны проводимости. В этом случае можно переписать выражения (12, 13) в следующем виде:

$$N_{go}^{0} = 2N_{go} \frac{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{A}}{kT}\right)}{n} \times \left(1 + 2\frac{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{A}}{kT}\right)}{n}\right)^{-1}; \quad (14)$$

$$N_{go}^{0} = 2N_{go} \frac{n}{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{D}}{kT}\right)} \times \left(1 + 2\frac{n}{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{D}}{kT}\right)}\right)^{-1}, \quad (15)$$

где N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости полупроводника. Подставляя уравнения (14), (15) в (11), приходим к окончательному виду условий адсорбционного равновесия.

Для расчета зависимости $n = f(p_{gr})$ при постоянном давлении кислорода p_{gr} помимо (11) необходимо еще одно уравнение, чтобы исключить члены N_{go} и N_{gr} [36]. Для этого введем уравнение электронейтральности:

$$V + N_{go}^{-}S = N_{D}V + N_{gr}^{+}S,$$
(16)

где V, S — объем и площадь пленки соответственно; N_D — концентрация донорной примеси в полупроводнике (катионы Fe³⁺ и вакансии в подрешетке кислорода). Разделив обе части уравнения (16) на S, получим его окончательный вариант:

$$hV + N_{go}^{-} = N_{D}h + N_{gr}^{+}, \qquad (17)$$

где *h* — толщина пленки.

Таким образом, объединяя (11) и (16), находим искомую зависимость

$$p_{gr} = \frac{1}{\varphi_1} \frac{-p_{go}n^2 + \varphi_2 n + \varphi_3}{\varphi_4 n^2 + \varphi_5 n + \varphi_5} n,$$
 (18)

где φ_i — постоянные коэффициенты, зависящие от свойств полупроводника, его биографии и свойств адсорбируемых газов.

В рамках разработанной модели рассчитаны типичные концентрационные зависимости разности потенциалов при различных соотношениях концентрации электронов в верхнем и нижнем слоях на воздухе (рис. 8). Константы, необходимые для расчета φ_i , взяты из работ [37, 38].

Вклад пьезоэлектрического эффекта. Пьезоэлектрический эффект может вносить существенный вклад в возникающую ЭДС, которая может пре-



Рис. 8. Результаты моделирования концентрационной зависимости газочувствительности Fig. 8. Results of modeling of the concentration dependence of gas-sensitivity

восходить компоненту разности потенциалов, возникшую вследствие эффекта Зеебека. Связан он с различными коэффициентами линейного расширения α' ориентированных пленок и подложки. Используемые подложки Rubalit[®] 710 представляют собой поликристаллический оксид алюминия Al₂O₃, $\alpha' = 8,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (600 K), для пленок ZnO, ориентированных в направлении [001], $\alpha' = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (600 К). При нагреве структуры подложка за счет расширения будет деформировать пленку (также возможен случай, когда в изначально сжатой пленке при небольшом нагреве снимаются механические напряжения, а при дальнейшем росте температуры будут возникать новые, связанные с растяжением, — рис. 9, см. четвертую сторону обложки), что приведет к поляризации и возникновению пьезопотенциала и встроенного электрического поля [39, 40]. В случае если входное сопротивление вольтметра достаточно велико, ток утечки будет пренебрежимо мал и релаксация электрического напряжения будет происходить длительное время.

Свободные носители заряда, имеющиеся в оксиде цинка, перераспределяются в объеме материала, экранируя возникшее поле, что приводит к снижению возникшей разности потенциалов. Процессы адсорбции — десорбции приводят к изменению концентрации носителей заряда в полупроводнике, что изменяет суммарную ЭДС и делает возможным детектировать газы-анализаторы [41].

Следует отметить, что данный механизм газочувствительности возможен только в ориентированных пленках, поскольку в этом случае не происходит компенсации ЭДС от различных зерен.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Структурные свойства пленок

Рельеф поверхности пленок исследовали двумя методами: атомно-силовой микроскопией (ACM) и растровой электронной микроскопией (PЭM). На рис. 10 представлено типичное РЭМ-изображение поверхности пленки ZnO без модификации катионами металлов. Анализ изображений показывает, что во всех случаях пленки имеют в своей структуре трехмерные ветви с типичным диамет-

ром 1—2 мкм. Ветви, по всей видимости, сформированы на этапе созревания золя в процессе кластер-кластерной агрегации и образуют перколяционный стягивающий кластер [42].

На рис. 11 представлены изображения пленок ZnO-*Me*, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что в целом их структура сходна со структурой нелегированных пленок оксида цинка. Следует отметить, что пленки состава ZnO-Fe наиболее сильно отличаются от

пленок ZnO, а образцы ZnO-Cu наиболее близки. Этот факт можно объяснить различием в радиусах катионов Zn²⁺ (74 Å), Cu²⁺ (73 Å), Fe³⁺ (68 Å) [43, 44]. Ионы меди, как и ионы железа, вытесняют катионы цинка из подрешетки, образуя твердый раствор замещения. В случае катионов Cu²⁺, радиус которых практически идентичен радиусу



Рис. 10. Типичная морфология поверхности пленок нелегированного оксида цинка

Fig. 10. Typical morphology of the surface of films unalloyed with ZnO



Рис. 11. Морфологии поверхности пленок ZnO-*Me*, сформированных двумя и тремя погружениями в золь: a - ZnO-Cu, два погружения; b - ZnO-Cu, три погружения; c - ZnO-Fe, два погружения; d - ZnO-Fe, три погружения

Fig. 11. Morphology of the surface of ZnO-Me films formed by two and three immersions in sol: a - ZnO-Cu, two immersions; b - ZnO-Cu, three immersions; c - ZnO-Fe, two immersions; d - ZnO-Fe, three immersions



Fig. 13. Diffraction patterns of the samples

 Zn^{2+} , искажения кристаллической решетки и механические напряжения минимальны, что позволяет формировать структуру, близкую к нелегированным пленкам ZnO. В случае образцов ZnO-Fe катионы Fe³⁺ на 8 % меньше катионов цинка, что приводит к существенному изменению периода идентичности, возникновению механических напряжений, и в связи с этим к отличию в морфологии и возникновению "измятой" поверхности.

Дополнительные исследования структуры пленок были проведены с помощью атомно-силовой микроскопии. Типичные ACM-изображения представлены на рис. 12 (см. четвертую сторону обложки). Исследования пленок с помощью ACM дополняют результаты, полученные с помощью РЭМ, данными по шероховатости поверхности (см. таблицу).

Из таблицы видно, что введение катионов металлов во всех случаях уменьшает шероховатость пленок.

Также результаты атомно-силовой микроскопии подтвердили разработанные модели, в которых предполагалось, что на ранних этапах созревания золей формируются квазисферические фрактальные агрегаты, которые позднее формируют перколяционные ветви (рис. 12, *b*, *d*).

На рис. 13 показаны рентгенограммы чистых и легированных 3 ат. % Fe и 3 ат. % Cu пленок, отожженных при 500 °C в течение 60 мин. Во всех образцах присутствует только вюрцитная фаза ZnO с рефлексами, соответствующими семействам плоскостей (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), никаких следов фаз FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Cu₂O не обнаружено. Это указывает на образование твердых растворов. По всей видимости, катионы Fe^{3+} , занимая положение Zn^{2+} , образуют твердый раствор замещения $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ [45]. На это также указывает смещение рефлексов пленки состава ZnO:Fe влево, что говорит об увеличении периода идентичности решетки и находится в соответствии с соотношениями радиусов катионов: $r(Zn^{2+}) = 0,74$ Å; $r(Fe^{3+}) = 0,78$ Å. Тем не менее из рис. 13 видно, что интенсивность рефлексов легированной железом пленки ниже, а их полуширина больше, чем для чистой, что связано с ингибированием катионами железа кристаллизации образцов. Введение Fe³⁺ приводит к увеличению неупорядоченности решетки и возникновению в ней механических напряжений.

Введение катионов Cu²⁺ в кристаллическую решетку в концентрации 3 ат. %, напротив, улучшает кристаллическую структуру пленок, что отражается в повышении интенсивности рефлексов (100), (002), (101). По всей видимости это связано с тремя основными причинами [46, 47]:

1) медь и цинк находятся рядом в периодической таблице химических элементов, что делает их электронные структуры и радиусы ионов близкими;

2) первая энергия ионизации Си меньше, чем у Zn; это способствует уменьшению концентрации вакансий в подрешетке кислорода, поскольку связь Cu—O более сильная, чем Zn—O, и, следовательно, улучшению кристаллической структуры;

3) катионы Cu^{2+} выступают центрами роста в процессе формирования коллоидных частиц ZnO в процессе созревания золя.

Таким образом, при введении в ZnO меди в концентрации 3 ат. %, образуется твердый раствор замещения состава $Zn_{0.97}Cu_{0.03}O$.

Средний размер кристаллитов пленок *d* был рассчитан с помощью уравнения Дебая—Шерера:

$$d=\frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta},$$

где $\kappa = 0,89$ — константа Шерера; λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,5406$ Å для Cu- K_{α}); β — уширение рефлекса на его полувысоте, [рад]; θ — угол, соответствующий исследуемому рефлексу.

Рассчитанные средние размеры кристаллитов для пленок ZnO составили 22,3 нм, для ZnO:Fe — 20,7 нм, для ZnO:Cu — 23,6 нм. Уменьшение размеров кристаллитов в легированных железом пленках можно связать, по видимому, с двумя основными факторами: рост зародышей достигает насыщения за счет ингибирования кристаллизации; на-

Шероховатость пленок (рассчитана как разность максимальной и минимальной высот пленки на скане размером 30×30 мкм) Roughness of the films (it was calculated as the difference between the maximal and minimal height of a film on a scan with size of 30×30 micrometers)

Образец	ZnO	ZnO:Fe, два погружения	ZnO:Fe, три погружения	ZnO:Cu, два погружения	ZnO:Cu, три погружения
Samples		<i>Two immersions</i>	Three immersions	<i>Two immersions</i>	Three immersions
Шероховатость, мкм Roughness, µт	2,7	2,2	2,3	1,3	1,2

рушение нормальных процессов роста кристаллитов за счет деформаций решетки, вызванных существенным отличием радиусов катионов Zn^{2+} и Fe³⁺ [48, 49]. В случае легирования пленок медью, напротив, катионы Cu^{2+} , близкие по радиусу к Zn^{2+} , играют роль центров роста частиц ZnO, способствуя увеличению их среднего размера.

3.2. Газочувствительные свойства гомопереходов ZnO/ZnO-Me

На рис. 14 представлены температурные зависимости разности потенциалов образцов ZnO/ZnO-Me на воздухе и при воздействии паров этанола концентрацией 1000 ррт.

Согласно уравнению (6), если пренебрегать разностью потенциалов, возникающей за счет пьезоэлектрического эффекта, значение ΔU будет зависеть от соотношения коэффициентов Зеебека верхнего и нижнего слоев. В случае когда оба этих слоя являются полупроводниками *n*-типа, то $\alpha_1, \alpha_2 < 0$. Тогда положительное значение ΔU возможно только при услови
и $|\alpha_2| > |\alpha_1|$ и, следовательно, согласно уравнению (7) $n_2 < n_1$. При обратном соотношении между концентрациями электронов в слоях $\Delta U < 0$.

Рассмотрим температурную зависимость разности потенциалов для образцов ZnO/ZnO-Fe [50]. На рис. 14, *а* представлена зависимость $\Delta U = f(T)$ для образца, верхний слой которого сформирован двумя погружениями в золь. При нагреве образца происходят следующие процессы:

- увеличение концентрации носителей заряда за счет ионизации примесных уровней; в пленке ZnO-Fe основными донорами электронов являются ионизированные вакансии в подрешетке кислорода и катионы Fe³⁺ в подрешетке цинка;
- хемосорбция кислорода в различных формах, сопровождающаяся захватом свободных электронов из зоны проводимости полупроводника;
- взаимный переход различных заряженных форм кислорода на поверхности, также сопровождаю-



Рис. 14. Температурные зависимости ЭДС для образцов, верхний слой которых сформирован двумя и тремя погружениями: a — два погружения; b — три погружения (штриховые линии — зависимости на воздухе; сплошные линии — зависимости при действии 1000 ррт этанола)

Fig. 14. Temperature dependences of EMF for the samples, the top layer of which was formed by two and three immersions: a - two immersions; b - three immersions (dashed lines dependences in the air; solid lines – dependences under action of 1000 ppm of ethanol)

щийся захватом или освобождением свободных электронов, например, [51]: $O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_{2(ads)}^-$; ~ 2-

$$O_{2(ads)} + e \rightarrow O_{2(ads)}^{2}; O_{2(ads)}^{2} \rightarrow 2O_{(ads)};$$

2 $O_{(ads)}^{-} \rightarrow O_{2(gas)} + 2e^{-}$ и др.

Как видно, полученная зависимость на воздухе при низких температурах имеет отрицательное значение, а при T > 220 °C — положительное. Это связано со следующими процессами: при комнатной температуре концентрация электронов n₂ в верхнем слое превышает концентрацию n_1 в нижнем, поскольку, во-первых, железо является донорной примесью в ZnO, а также увеличивает концентрацию собственных электрически активных дефектов, основные из которых — кислородные вакансии, за счет деформации решетки. Следовательно, согласно (7), значение ЭДС будет отрицательным. При росте температуры начинаются процессы хемосорбции кислорода:

$$\begin{split} \mathbf{O}_{2(gas)} &\rightarrow \mathbf{O}_{2(ads)}, \\ \mathbf{O}_{2(ads)} + e^- &\rightarrow \mathbf{O}_{2(ads)}^-, \end{split}$$

сопровождающиеся захватом электронов преимущественно из верхнего слоя, поскольку нижний на 2/3 изолирован. Эти процессы начнут обеднять верхний слой электронами и при температуре 220 °C выполняется условие $\alpha_1 = \alpha_2$. При дальнейшем увеличении температуры происходит рост значения ЭДС, который, однако, замедляется и даже сменяется падением. По всей видимости это связано с процессами десорбции заряженного кислорода и возвращением электронов в зону проводимости:

$$O_{2(ads)}^{-} \rightarrow O_{2(gas)} + e^{-}$$
.

При температуре 280 °С падение значения ЭДС сменяется ее ростом, что связано с процессами диссоциации и переходом заряженных форм кислорода, приводящими к еще большему обеднению верхнего слоя электронами [52]:

$$O_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow O_{2(ads)}^{2-},$$

$$O_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-},$$

$$O_{2(ads)}^{2-} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-}.$$

Поведение температурной зависимости тех же образцов, но при воздействии на них 1000 ррт паров этанола повторяет зависимость на воздухе, только аддитивно смещается по оси напряжений вверх. Это связано с двумя основными причинами:

этанол, являясь газом-восстановителем, хемосорбируется на поверхности полупроводника, увеличивая концентрацию электронов;

a)

 этанол взаимодействует с хемосорбированным на поверхности пленки кислородом, что также приводит к возвращению электронов в зону проводимости.

В случае образца ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которого сформирован тремя погружениями, зависимость $\Delta U = f(T)$ всегда положительна в диапазоне исследуемых температур (рис. 14, *b*). Вероятно, это связано с существенным уменьшением концентрации вакансий в подрешетке кислорода, что совместно с акцепторными свойствами хемосорбированного кислорода приводит, в конечном

счете, к выполнению условия $n_2 < n_1$. Уменьшение концентрации дефектов при формировании третьего погружения видимо связано с тем, что подложкой для него становится второй слой, отличающийся пористостью и развитой поверхностью. Подробнее об эффекте улучшения кристаллической структуры ZnO при использовании пористых подложек написано в работе [53]. При температуре около 260 °С происходит излом функций $\Delta U = f(T)$ вследствие смены преимущественного типа хемосорбированных форм кислорода. Поведение серии образцов при воздействии на них паров этанола аналогично поведению образцов, верхний слой которых сформирован двумя погружениями в золь.

Температурная зависимость разности потенциалов для образцов ZnO/ZnO-Cu, верхний слой которых сформирован двумя погружениями в золь (рис. 14, *a*), аналогична таким же образцам состава ZnO/ZnO-Fe, за исключением того, что во всем диапазоне температур $\Delta U > 0$. Связано это с невозможностью достижения условия $n_2 > n_1$ для пленок *n*-типа. Все остальные процессы, протекающие с ростом температуры, аналогичны рассмотренным ранее.

Зависимость $\Delta U = f(T)$ для образцов ZnO/ZnO-Cu, верхний слой которых сформирован тремя погружениями в золь (рис. 14, *b*), на воздухе существенно отличается от всех остальных. Улучшение кристалличности верхнего слоя, связанное с формированием третьего слоя на развитой структуре, и уменьшение концентрации вакансий в подрешетке кислорода, приводит, вероятно, к инверсии типа основных носителей заряда, поскольку медь, занимая позиции цинка в кристаллической решетке, является акцептором электронов. Для *p*-полупроводника, согласно уравнению (7), коэффициент Зеебека величина положительная, что приводит к отрицательным значениям возникающей разности потенциалов согласно уравнению (6).

При действии на образцы этанола в концентрации 1000 ppm, за счет возврата электронов в зону



Рис. 15. Концентрационная зависимость разности потенциалов гомопереходов при действии этанола: *a* — ZnO/ZnO-Fe; *b* — ZnO/ZnO-Cu (сплошная линия — два погружения; штриховая линия — три погружения)

Fig. 15. Concentration dependence of the potential difference of homojunctions under action of ethanol: a - ZnO/ZnO-Fe; b - ZnO/ZnO-Cu (solid line – two immersions; dashed line – three immersions)

проводимости, происходит смена типа основных носителей заряда и значения разности потенциалов снова становятся положительными.

На рис. 15 представлена концентрационная зависимость разности потенциалов для исследованных серий образцов. Для образцов ZnO/ZnO-Fe измерения проводили при температуре 250 °C, для образцов ZnO/ZnO-Cu — при 300 °C. Во всех случаях с ростом концентрации этанола значения ΔU становятся более положительными, что соответствует представлениям об увеличении концентрации электронов в верхнем слое сенсоров. Этанол может взаимодействовать с хемосорбированным кислородом, причем продуктом конверсии может являться как этаналь, который образуется при неполном окислении по схеме

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

так и углекислый газ и вода [54]:

$$\beta \cdot C_2 H_5 OH + 6 O_{\beta(ads)}^{\alpha-} \rightarrow 2\beta \cdot CO_2 + + 3\beta \cdot H_2 O + 6\alpha \cdot e^-.$$

В целом, концентрационные зависимости разности потенциалов промоделированы ранее, причем разработанная модель верно отражает характер зависимостей при известном соотношении концентрации легирующих примесей и собственных электрически активных дефектов (см. рис. 8).

На рис. 16 представлена температурная зависимость газочувствительности образцов *S*, рассчитанная по формуле

$$S = \left| \frac{\Delta U_{gas} - \Delta U_{air}}{\Delta U_{air}} \right| \cdot 100 \%,$$

где ΔU_{gas} , ΔU_{air} — разности потенциалов в парах этанола и на воздухе соответственно. Расчет выполнен на основе данных, представленных на рис. 14. Видно, что все образцы имеют схожий характер за-



Рис. 16. Температурная зависимость газочувствительности (сплошная линия — три погружения; штриховая линия — два погружения) *Fig. 16. Temperature dependence of gas-sensitivity (solid line — three immersions; dashed line — two immersions)*

висимости S(T) в исследуемом диапазоне температур, за исключением ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которого сформован тремя погружениями в золь. При малых температурах, когда возможна регистрация возникающей ЭДС, происходит возрастание чувствительности до некоторого максимума, после которого происходит снижение. При достижении некоторой температуры функция газочувствительности испытывает минимум и возрастает до второго максимума, после чего снова уменьшается.

В случае образцов ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которых сформирован тремя погружениями, зависимость его чувствительности к этанолу экспоненциально спадает в исследуемом диапазоне температур. Все физические процессы, приводящие к полученным зависимостям, рассмотрены ранее.

Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы получены следующие результаты:

— разработан новый тип потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO-*Me*, где *Me* — Cu, Fe;

 разработаны физико-химические закономерности формирования тонких пленок на основе оксида цинка; предложена модель гидролитической поликонденсации прекурсоров, рассчитаны границы устойчивости фаз, при которых происходит спинодальный распад золя;

 разработана модель газочувствительности гомопереходов, проанализирован вклад эффекта Зеебека и пьезоэлектрического эффекта в возникающую разность потенциалов;

 проведено исследование морфологии поверхности пленок на основе оксида цинка; исследован фазовый состав пленок;

— исследованы газочувствительные свойства полученных гомопереходов к этанолу в диапазоне температур 200...350 °С при концентрациях 50...3500 ppm.

Автор благодарит коллектив лаборатории науки и технологии наночастиц (LNST, г. София, Болгария, начальник лаборатории — Ph. D. Димитров Д. Ц.) за помощь при проведении экспериментальных исследований, а также Аверина И. А. (Пензенский государственный университет) и Мошникова В. А. (Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)) за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена в Софийском университете "Св. Климент Охридский" при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации по программе "Стипендия Президента РФ для обучения за рубежом в 2014/2015 учебном году". Часть работы выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117).

Список литературы

1. Pronin I. A., Donkova B. V., Dimitrov D. Tz., Averin I. A., Pencheva J. A., Moshnikov V. A. Relationship between the Photocatalytic and Photoluminescence. Properties of Zinc Oxide Doped with Copper and Manganese // Semiconductors. 2014. Vol. 48, N 7. P. 842–847.

2. Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. Review // Materials Science and Engineering B. 2011. Vol. 176. P. 1409–1421.

3. **Robertson J.** Properties and doping limits of amorphous oxide semiconductors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. P. 2437–2442.

4. Song H., Yang H., Ma X. A comparative study of porous ZnO nanostructures synthesized from different zinc salts as gas sensor materials // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 578. P. 272–278.

5. **Korotcenkov G., Cho B. K.** Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. Part I. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) // Sensors and Actuators B. 2013. Vol. 188. P. 709–728.

6. **Miyata T., Kawaguchi S., Ishii M., Minami T.** High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films // Thin Solid Films. 2003. Vol. 425. P. 255–259.

7. **Chen M., Wang Z, Han D., Gu F., Guo G.** High-sensitivity NO₂ gas sensors based on power-like and tube-like ZnO nanomaterials // Sensors and Actuators B. 2011. Vol. 157. P. 565–574.

 Nagai D., Nishibori M., Itoh T., Kawabe T., Sato K., Shin W. Ppm level methane detection using micro-thermoelectric gas sensorswith Pd/Al₂O₃ combustion catalyst films // Sensors and Actuators B, 2015. Vol. 206. P. 488–494.
 Zhang Y., Lin Y., Chen J., Zhang J., Zhu Z., Liu Q. A high

9. Zhang Y., Lin Y., Chen J., Zhang J., Zhu Z., Liu Q. A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on silver doped lanthanum ferrite // Sensors and Actuators B. 2014. Vol. 190. P. 171–176.

10. Shin W., Nishibori M., Houlet L. F., Itoh T., Izu N., Matsubara I. Fabrication of thermoelectric gas sensors on micro-hotplates // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 139. P. 340–345.

11. Park N.-H., Akamatsu T., Itoh T., Izu N., Shin W. Calorimetric Thermoelectric Gas Sensor for the Detection of Hydrogen, Methane and Mixed Gases // Sensors. 2014, N 14. P. 8350–8362.

12. **Znaidi L.** Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review // Materials Science and Engineering B. 2010. Vol. 174. P. 18–30.

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

14. **Мошников В. А., Грачева И. Е., Пронин И. А.** Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2. С. 46—54.

15. **Znaidi L., Illia S., Benyahia S., Sanchez C., Kanaev A. V.** Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application // Thin Solid Films. 2003. Vol. 428. P. 257–262.

16. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H. Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 212. P. 391–398.

17. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Ima H. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2004. Vol. 29. P. 71–79.

18. Navale S. T., Bandgar D. K., Nalage S. R., Khuspe G. D., Chougule M. A., Kolekar Y. D., Sen S., Patil V. B. Synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles for nitrogen dioxide gas sensing applications // Ceramics International. 2013. Vol. 39. P. 6453–6460.

19. **Brinker C. J., Scherer G. W.** Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

20. **Pronin I. A., Goryacheva M. V.** Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $SiO_2-Me_xO_y$ nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 835–840.

21. **Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Карманов А. А.** Особенности структурообразования и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава SiO₂—Me_xO_y, полученных с помощью золь-гель технологии // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 8. С. 3—7.

22. Pronin I., Yakushova N., Averin I., Kaneva N., Bojinova A., Papazova K., Dimitrov D. Obtaining oxide materials by alkoksitehnology method // Book of Abstracts Fifth National Crystallographic Symposium with International Participation. September 25–27, 2014, Sofia, Bulgaria, University of Chemical Technology and Metallurgy. P. 85.

23. Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Fractally Aggregated Micro- and Nanosystems Synthesized from Sols II Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. \mathbb{N}° 2. P. 190–202.

24. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. Vol. 356. P. 2020–2025.

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

26. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953. 672 p.

27. Аверин И. А., Пронин И. А. Особенности фазового состояния неравновесных термодинамических систем полимер-растворитель // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2012. № 2. С. 163—170.

28. Аверин И. А., Александрова О. А., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Типы фазового распада растворов полимеров // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 1. С. 12—14.

29. **Ribeiro C., Lee E. J. H., Longo E., Leite E. R.** A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism // ChemPhysChem. 2005. N. 6. P. 690–696.

30. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Мошников В. А. Чувствительность переходов ZnO-ZnO:Fe к парам этанола // Датчики и системы. 2013. № 6. С. 60-63.

31. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.

32. Lyons J. L., Janotti A., Van de Walle C. G. Theory and Modeling of Oxide Semiconductors // Semiconductors and Semimetals. 2013. Vol. 88. P. 1–37.

33. Пронин И. А., Аверин И. А., Димитров Д. Ц., Крастева Л. К., Папазова К. И., Чаначев А. С. Исследование чувствительности к этанолу переходов ZnO—ZnO:Fe на основе тонких наноструктурированных пленок, полученных с помощью золь-гель-технологии // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 3. С. 6—10.

34. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 432 с. 35. **Тауц Я.** Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 254 с.

36. Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A., Simakov V. V. Effect of oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO_2 films // Semiconductors. 2000. Vol. 34, No 3. P. 308–311.

37. **Woll C.** The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // Progress in Surface Science. 2007. Vol. 82. P. 55–120.

38. Jagadish C. (Editor), Pearton S. J. (Editor). Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, Elsevier, 2006, 576 p.

39. **Wang Z. L.** Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics // Nano Today, 2010. N 5. P. 540–552.

40. Shi J., Starr M. B., Wang X. Band Structure Engineering at Heterojunction Interfaces via the Piezotronic Effect // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 4683–4691.

41. Zang W., Nie Y., Zhu D., Deng P., Xing L., Xue X. Core-Shell In_2O_3/ZnO Nanoarray Nanogenerator as a Self-Powered Active Gas Sensor with High H_2S Sensitivity and Selectivity at Room Temperature // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118. P. 9209–9216.

42. **Pronin I. A., Goryacheva M. V.** Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO_2 —Me_xO_y nanocomposites // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 235. P. 835–840.

43. Goktas A., Mutlu I. H., Yamada Y. Influence of Fe-doping on the structural optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // Superlattices and Microstructures. 2013. Vol. 57. P. 139–149.

44. Yang S., Zhang Y., Mo D. Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films // Thin Solid Films. 2014. Vol. 571. P. 605–608.

45. **Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S., Sopian K.** Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique // Chemosphere. 2013. Vol. 91. P. 1604–1611.

46. Liu H., Yang J., Hua Z., Zhang Y., Yang L., Xiao L., Xie Z. The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method // Applied Surface Science. 2010. Vol. 256. P. 4162–4165.

47. **Zhang Y., Mi L., Zheng Z.** Study on the structure and optical property of $Zn_{1-x}Cu_xO$ sol-gel thin films on quartz substrate // Physica B. 2012. Vol. 407. P. 2254–2257.

48. Xu L., Li X. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method // Journal of Crystal Growth. 2010. Vol. 312. P. 851–855.

49. Hassan M. M., Khan W., Azamb A., Naqvi A. H. Effect of size reduction on structural and optical properties of ZnO matrix due to successive doping of Fe ions // Journal of Luminescence. 2014. Vol. 145. P. 160–166.

50. Pronin I. A., Dimitrov D. Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Averin I. A., Chanachev A. S., Bojinova A. S., Georgieva A. Ts., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films // Sensors and Actuators A: Physical 2014. Vol. 206. P. 88–96.

51. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 31–34.

52. Averin I. A., Pronin I. A., Yakushova N. D., Goryacheva M. V. The Volt-Ampere Characteristics of Resistive Gas Sensors in Multisensor Implementation: Distinctive Features // Automation and Remote Control. 2014. Vol. 75, N. 11. P. 2034–2040.

53. Caia H., Shen H., Yin Y., Lu L., Shen J., Tang Z. The effects of porous silicon on the crystalline properties of ZnO thin films // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2009. Vol. 70. P. 967–971.

54. **Румянцева М. Н.** Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова // Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 2009. 46 с.

Research of the Potentiometric Gas Sensors Based on ZnO/ZnO-*Me, Me* — Cu, Fe Homojunctions

We studied the thermoelectric gas sensor obtained by the sol-gel method. The samples were homojunction nanostructured ZnO/ZnO-Me, where Me - Cu, Fe, an area of overlap between which is 1/3 of the area of the substrate. The films were investigated using atomic force, scanning electron microscopy and micro-X-ray phase analysis. It is established, all samples are labyrinthine structure resulting from spinodal decomposition sol, consisting of fragmentsing topercolation structures. An analysis of the phase composition showed that the sample contains only wurtzite phase. Based on these results, the model of the formation of zinc oxide films by sol-gel method: physical and chemical laws of formation of thin films based on zinc oxide; a model of the hydrolytic polycondensation of precursors, calculated stability boundary phase at which the spinodal decomposition sol. On the obtained samples investigated gas sensing properties to ethanol in the temperature range 200...350 °C at concentrations of 50...3500 ppm, and the model of gas sensitivity homojunctions in which analyzed the contribution of the Seebeck effect and the piezoelectric effect in the potential difference.

Keywords: gas sensor, sol-gel technology, homojunctions on ZnO basis

Introduction

Nanomaterials find wide applications in the nano-sized functional devices, chemical industry, medical diagnostics, food productions, defense-industrial complex and in home appliances [1, 2]. Of special importance are semiconductor materials (ZnO, SnO₂, TiO₂) because of their unique physical and chemical properties in the nano-sized state [3]. One of the important spheres of application of zink oxide is gas sensors. There are chemoresistant, potentiometric, amperometric, thermoelectric, fiber-optical, biochemical sensors and sensors based on surface plasmon resonance [4]. However development of highly selective devices, operating at low temperatures, remains a problem.

The traditional methods of improvement of sensitivity [5] are connected with control of the size and form of nano-crystals, thickness, phase composition of nano-films of the sensitive elements, introduction of modifiers and catalytic additives, use of 1D, hollow, porous, and hierarchically organized materials. Also there are engineering approaches to improvement of gas sensitivity: light activation, precondensation, pulse mode of a sensor operation. Despite considerable efforts for improvement of the sensor properties of the materials, the traditional approaches cannot ensure high sensitivity of the sensors on their basis. We witness a rapid development of the technology of the resistive sensors based on "polymer - conductor" composites (metal, fullerenes, carbon, nanotubes) [6, 7]. They got a sensor response at the level of 100 000 and over. The major problem of such sensors is a low reproducibility and a narrow range of concentrations which can be identified. The thermoelectric gas sensors acquire special importance.

In [8] feasibility is demonstrated of application of a thermoelectric sensor with a catalytic layer of Pd/Al_2O_3 for measurement of less than 1 ppm of concentration of CO, CH_4 , CO_2 in the air exhaled by a person, which opens a new sphere of diagnostics with the help of thermoelectric gas sensors. In [9, 10, 11] the author also demonstrated the importance of their application for analysis of gases at working temperatures, up to room temperatures.

The article is also devoted to analysis of the new type of the potentiometric sensors obtained by the sol-gel method of ZnO/ZnO—Me homojunctions on the basis of Seebeck effect and piezoelectric effect.

1. Experiment

In the experiment the following substances were used: dihydrate of zinc acetate $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, 2-metoksietanol $CH_3OCH_2CH_2OH$, 2-aminoetanol $HOCH_2CH_2NH_2$, nonahydrate of nitrate of iron $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, dihydrate of copper acetate $(CH_3COO)_2Cu \cdot 2H_2O - Sigma-Aldrich^{\mathbb{R}}$, USA; *Rubalit*^{\mathbb{R}} ceramic substrates 710 ($20 \times 10 \times 0.63 \text{ mm}$) – CeramTec, Germany.

For preparation of ZnO, ZnO-Cu and ZnO-Fe films for homojunctions (fig. 1) the following substances were used: $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$; 2-metoksietanol; 2-aminoetanol; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ or $(CH_3COO)_2Cu \cdot 2H_2O$ depending on the demanded composition (during preparation of ZnO films the latter reagents were not introduced). Precursors were mixed in a round-bottomed flask during 15 min at a room temperature. The further mixing was done during 60 min by means of a magnetic mixer at 60 °C. After mixing the sol ripened during 24 hours at a room temperature.

ZnO/ZnO-*Me* homojunctions, where Me — Fe, Cu, were obtained in two stages: formation of the bottom layer of pure zinc oxide and of the top layer of zinc oxide alloyed with metals. All the layers were received by immersion in sol (*dip-coating*). During formation of the bottom layer the substrate was immersed by 2/3 of its length in sol and dried at 80 °C during 30 min. The stage was repeated 3 times for formation of the necessary thickness of the film. Subsequently annealing was done of the received structure at 500 °C during 60 min Formation of the top film of ZnO-*Me* composition was done in a similar way, at that, the substrate was immersed in sol from the other side, and the layers were formed as a result of two and three immersions for each composition.

The phase composition and size of the crystalline particles of films were investigated by means of an x-ray phase analysis on *D*8 *Advance* x-ray diffractometer (*Bruker*, USA) with the use of Cu-K α radiation (wavelength of 1,5406 Å) in the range of 20 20...80°. Research of the morphostructure of the surfaces of the films was done on *NTEGRA Therma* atomic-force microscope (*NT-MDT*, Russia, Zelenograd) in a contact, semicontact and contactless modes, and on *JSM* 5510 raster electronic microscope (*JEOL*, Japan).

2. Theory, calculations

2.1. Formation of films on the basis of ZnO by the method of sol-gel technology

During the sol-gel process the molecular precursors undergo a number of transformations in sol: hydrolysis; polymerization with a consecutive addition of ions and formation of oxo — hydroxyl — or aquabridges; condensation by dehydration; origin and growth of the colloidal particles [12-14]. Let us consider the processes occurring at the initial stages of synthesis during preparation of sols by the developed technique.

Direct hydrolysis and condensation of Zn^{2+} cations (processes 2, 3 in fig. 2) occur in accordance with the following schemes:

$$(CH_3COO)_2Zn + H_2O \leftrightarrow ZnOH(CH_3COO) + CH_3COOH,$$

 $2ZnOH(CH_3COO) \leftrightarrow$
 $\leftrightarrow CH_3COO-Zn-O-Zn-CH_3COO + H_2O$

and proceed relatively slowly due to a low concentration of water introduced in the processes of synthesis from crystalline hydrate $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$, that is, $[H_2O]/[Zn^{2+}] = 2$ [15]. Introduction in the mix of 2-aminoethanol, presenting itself as a complex-forming agent, also retards condensation Zn(II) - 1, fig. 2. However presence of this amine, which is a weak base, moves pH solution in the alkaline direction, which contributes to formation of ZnO.

Presence of acetateion also plays a big role in formation of a complex with Zn^{2+} (4), competing with 2-aminoethanol. As a whole, three nucleophils (2-aminoethanol, $CH_3COO^-OH^-$) compete for formation of a complex with Zn^{2+} . Presence of OH^- leads to formation of oligomers of zinc oxoacetates.

Process 7, connected with formation of zinc oxoacetate, can be schematically presented by the following equation [1]:

$$5(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O \leftrightarrow$$

 $\leftrightarrow Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 8CH_3COOH.$

It nominally does not demand additional water. In sols at the initial stages of their maturing the formation of molecular clusters occurs on the basis of the following compounds: $Zn_{10}O_4(CH_3COO)_{12}$, $Zn_4O(CH_3COO)_6$, $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ [17].

Condensation of products of hydrolysis (processes 3, 6) leads to formation of colloidal solutions on the basis of particles of zinc oxide with acetate ligands attached to the surface.

The mix of salts of copper and iron introduced into the initial mix also undergo hydrolysis and polycondensation with a subsequent formation of the statistical polymers. Let us consider one of the possible mechanisms on the example of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [18]. At the first stage reactions of nitrate with alcohol molecules are possible:

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3ROH \leftrightarrow RO - Fe - OR + + 3HNO_3 + 9H_2O,$$

where $R - CH_3OCH_2CH_2$ -. Products undergo hydrolysis and polycondensation:

$$= Fe-OR + H_2O \leftrightarrow = Fe-OH + ROH,$$
$$= Fe-OH + HO-Zn^+ \leftrightarrow = Fe-O-Zn^+ + H_2O.$$

Modeling of hydrolysis and polycondensation in sols is rather complicated, because a hydrolytic polycondensation is a complex parallel-serial process, many stages of which are reversible, for example, due to reetherification and alcoholysis [19]. Therefore, let us use the approach proposed in [20]. For the purpose of simplification let us assume that the speed of

decrease of zink acetate concentration $-\frac{dN'}{dt}$ – is a reaction of the records first order

of the pseudo-first order:

$$-\frac{dN'}{dt} = kN',\tag{1}$$

where k — constant of speed. We will describe the kinetics of polycondensation of the products of hydrolysis by means of Smolukhovsky equation:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^2,$$
 (2)

where $-\frac{dc}{dt}$ – speed of decrease of the hydrolyzed particles

due to the polycondensation processes; $K = \frac{3k_bT}{3\eta} - \text{coagu-}$ lation constant; k_b - Boltzmann constant; T - absolute temperature; η - viscosity of the sol. Solution to the equation (2) is the hyperbolic function of time: $c(t) = \frac{c_0}{Kc_0t+1}$, where c_0 -

initial concentration of particles.

For a combined solution of the equations (1) and (2) and account of the possibility of the parallel-serial processes we will make a number of assumptions (fig. 3, a):

— We will break the time of the hydrolytic polycondensation into intervals δt ; let us assume that in each interval only a polycondensation is going on in accordance with the equation (2);

— At the beginning of each interval δt_i a certain quantity of monomers Δ_i , formed by hydrolysis in accordance with formula (1) [21] is introduced into the reaction mixture.

If $\delta t \rightarrow 0$ the dependence of concentration of particles in sol will tend to a true kind, which excludes an oscillatory character of the dependence. For calculation of the average size of particles in sol $\langle d \rangle$ we will use the equation [22]:

$$\langle d \rangle = \beta d_0 \left(\frac{c_0}{c(t)} \right)^{1/D}, \tag{3}$$

where β — coefficient characterizing "mass fractal — suface fractal" junction; d_0 — size of the mon omer; D — fractal dimension of particles.

During modeling of the dependence (3) we will assume, that at the early stages of maturing of sols the assemblage of particles is described within the limits of the diffusion-limited aggregation (*DLA*), the product of which is the Witten-Sander aggregate with fractal dimension D = 2,5 (fig. 4). At later stages a cluster-cluster aggregation takes place, at which the aggregates formed at the first stage, form a percolation structure — fig. 4, *b* [23].

The numerical solution of the equation (3) with account of (1) and (2) will lead to dependence of the kind presented in fig. 3, b. At the first stage an aggregate growth goes on under the law close to the sedate one. Subsequently, reaching a stable size, the particles stop growing. Cluster-cluster aggregation may continue in a sol, till all the monomers are fixed on the frame, that is, when the phase junction happens with formation of a tightening percolation cluster, which is a 3D polymer lattice - gel [24]. However, more often than not this does not happen because of a spinodal decomposition of a solution [25]. Very often during the sol-gel processes a spinodal decomposition may occur before the threshold of percolation and formation of percolation cluster is achieved. This is connected with a well-known phenomenon in polymer physics chemical supercooling: with the growth of a polymer the configuration component of entropy is decreased, and the Gibbs free energy may become positive.

If we follow the lattice model of Flory-Haggins solution, the Gibbs energy of solution G^{mix} can be determined by the formula [28]:

$$G^{mix} = W_x(1-x) + TR(x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)), \quad (4)$$

where W— parameter of interatomic interaction of "polymersolvent"; x — mole share of a polymer in a solution; R — universal gas constant. Analysis of the dependence (4) shows that the function has two minima, along all the way between which the system tends to disintegration. This is described by

the equation $\left(\frac{\partial G^{mix}}{\partial x}\right)_{T,p} = 0$ (fig. 5, *a*). However, if we consider the system between the zeros of

function $\left(\frac{\partial^2 G^{mix}}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0$ (fig. 5, b), then it turns out that

Gibbs energy of the mechanical mixture for all compositions will be less than the Gibbs energy of the solution, and this will result in a decomposition of the sol into two phases one enriched by a polymer, and the other - by a solvent [27, 28]. This process, spinodal decomposition, leads to appearance of the labyrinth structures. Using the spinodal equa-

tion $\left(\frac{\partial^2 G^{mix}}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0$ we will find the boundary compositions,

at which the spinodal decomposition takes place - spinodes:

$$x_{c_{1,2}} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2RT}{W}} \right).$$
 (5)

At the stage of drying of the films formed by immersion in sol, proceeding within 30 min at 80 °C evaporation of the solvent and removal of the organic volatile pollutants takes place. At the stage of annealing of the films at 500 °C syneresis of the gel occurs and formation of a crystal structure on the basis of zinc oxide due to decomposition of the products of polycondensation. In a simple way the process can be described by the following equation:

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O.$$

Depending on a substrate there is a possibility to obtain oriented ZnO films by the sol-gel method [15]. Growth of ZnO grains occurs along axis Z, and the film's orientation depends on interaction of the particles among themselves and with the substrate. In case of deposition of a continuous film the aggregates interact with each other more strongly, than with the substrate, which causes a primary growth of Z-oriented crystalline particles perpendicularly to the substrate (fig. 6, a): During deposition of a diluted sol, deposited on the surface in the form of separate clusters, the particle-substrate interaction will dominate, leading to the fact that Z-oriented crystalline particles are formed in parallel to the substrate - (fig. 6, b).

In case a deposition on a substrate is done by a meshy percolation or labyrinth structures its orienting influence decreases, which results in a nondirectional polycrystalline structure. It should be pointed out that formation of the oriented three-dimensional branches is possible, if a number of conditions of sol maturing by the mechanism of "Oriented Attachment" are met [29].

2.2. Mechanisms of gas-sensitivity

Research of the characteristics and parameters of the sensors were done by measuring of the electromotive force (EMF) in the air and in presence of a gas-analyzer. Copper contacts were pressed to the top and bottom layers (see fig. 1, a), a sample was placed into a pipe furnace, heated up to the required temperature, through which a flow of ethanol vapors of a set concentration passed. The copper wires from the contacts were connected to the contacts of a voltmeter at a room temperature. EMF makes contribution to ZnO/ZnO-Me homojunction due to several mechanisms, the main of which are Seebeck effect and piezoelectric effect.

Contribution of Seebeck effect. Fig. 7 (look at the figure on the 4-th page of the cover) demonstrates the structure of a virtual thermocouple, emerging during heating up of the

pipe furnace. In this case the homojunction interface plays the role of a soldered joint. Then there will be the following expression for the emerging potential difference of ΔU [30]:

$$\Delta U = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T, \tag{6}$$

where $\alpha_1 \ \mu \ \alpha_2$ – Seebeck coefficients of the top and bottom layers; ΔT – temperature difference.

Seebeck coefficients for electronic α_n and hole α_p semiconductors will be written in the following way [31]:

$$\alpha_{n} = -\frac{k_{b}}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{nh^{3}}{2(2\pi m_{n}k_{b}T)^{3/2}} \right) \right);$$

$$\alpha_{p} = \frac{k_{b}}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{ph^{3}}{2(2\pi m_{p}k_{b}T)^{3/2}} \right) \right),$$
(7)

where q – electron charge; r – scattering factor; h – Planck's constant; n, p – concentration of electons and holes, accordingly; m_n, m_p – effective masses of the electrons and holes.

In order to simplify the calculations, we will model ZnO/ZnO-Fe system, because iron is a donor additive [32]. According to (7), Seebeck factors of the top and bottom layers will be of the same sign, which will essentially simplify calculation of the potential difference. Assuming that α_i poorly depends on temperature, we will rewrite the equation (6) in the following way:

$$\Delta U = \frac{k_b}{q} \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \Delta T.$$
(8)

So, in order to calculate the change of the potential difference under the influence of gases on a sample, it is necessary to find dependences n_1 , $n_2 = f(p')$, where p' — partial pressure of the gas-analyzer. For calculation we will make a number of approximations [33]:

- change of concentration of electrons in the bottom layer n_1 because of its isolation is insignificantly small;

- the top layer of ZnO-Me is a continuous thin layer;

- thickness of the top layer is considerably less than the length of Debye screening, i.e. approach of flat zones is applicable.

In case, when adsorption is not accompanied by dissociation, the balance condition may be presented as [34]:

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q^0}{k_b T}\right) + v^+ N^+ \exp\left(-\frac{q^+}{k_b T}\right) + v^- N^- \exp\left(-\frac{q^-}{k_b T}\right), \tag{9}$$

where γ – Langmuir kinetic factor; *P* – pressure; *N*^{*} – surface concentration of the adsorption centers; N = surface concentration of all the adsorbed molecules; v^0 , $v^{\pm} =$ probabilities of desorption of particles in the neutral, positively and negatively charged forms; N^0 , N^{\pm} — surface concentra-tion of the adsorbed molecules; q^0 , q^{\pm} — differential warmth of adsorption of the corresponding forms. Balance with a gas phase in a case of a nondegenerate semiconductor, is supported at the expense of the "weak", neutral form of the chemisorbed particles [34], i.e. the equation (9) can be rewritten in the following way:

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q^0}{k_b T}\right). \tag{10}$$

By introduction of $p'_i = \frac{P_i}{\gamma v^i \exp\left(-\frac{q^i}{k_{\perp}T}\right)}$ — partial normal-

ize pressures, we will rewrite the conditions of the adsorption

balance (10) for oxygen (oxidizer) and ethanol (reducer), provided that the oxidizer, while chemisorbing, takes away an electron from the semiconductor and is charged negatively, and the reducer gives an electron to the zone of its conductivity and charges positively:

$$\begin{cases} p_{gr}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{gr} - N_{gr}^+ = N_{gr}^0, \\ p_{go}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{go} - N_{go}^- = N_{go}^0, \end{cases}$$
(11)

where p_{gr} , p_{go} — partial normalized pressures of ethanol and oxigen, accordingly; N_{gr} , N_{go} — surface concentration of the adsorbed (charged and neutral) ethanol and oxygen; N_{gr}^+ , N_{go}^- — surface concentration of the charged forms of ethanol and oxygen; N_{gr}^0 , N_{go}^0 surface concentration of the neutral forms of ethanol and oxygen. It should be pointed out, that the system (11) is fair, provided that there are no direct reactions between oxygen and ethanol, and the oxygen exists on the surface only in the form of O⁻. Probability of the fact that a particle is neutral on a semiconductor's surface, is described by statistics of Fermi-Dirak [35]:

$$N_{gr}^{0} = N_{gr} \frac{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_{D} + E_{F}}{k_{b}T}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_{D} + E_{F}}{k_{c}T}\right)},$$
 (12)

$$N_{go}^{0} = N_{go} \frac{2 \exp\left(\frac{E_{A} - E_{F}}{k_{b}T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_{A} - E_{F}}{k_{b}T}\right)},$$
(13)

where E_D , E_A — energies of ionization of the donor and acceptor levels; E_F — Fermi energy of semiconductor. For the further analysis let us proceed to the count of energy from the bottom of the conductivity zone. In this case expressions (12, 13) can be rewritten in the following way:

$$N_{go}^{0} = 2N_{go} \frac{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{A}}{kT}\right)}{n} \times \left(1 + 2\frac{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{A}}{kT}\right)}{n}\right)^{-1}; \quad (14)$$

$$N_{go}^{0} = 2N_{go} \frac{n}{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{D}}{kT}\right)} \times \left(1 + 2\frac{n}{N_{C} \exp\left(-\frac{E_{C} - E_{D}}{kT}\right)}\right)^{-1},$$
 (15)

where N_C – effective density of the states in the zone of conductivity of the semiconductor. Substituting the equations (14), (15) in (11), we come to a form of states of the adsorption balance.

For calculation of $n = f(p_{gr})$ under constant pressure of oxygen p_{gr} , besides (11) we need an equation to exclude members of N_{go} and N_{gr} [26]. Let us introduce an equation of neutrality:

$$nV + N_{go}^{-}S = N_{D}V + N_{gr}^{+}S, \qquad (16)$$

where V, S - film volume and area; $N_D -$ concentration of the donor additives in the semiconductor (cations Fe³⁺ and

vacancies in the sublattice of oxygen). Dividing both parts of the equation (15) by S, we will receive the final version:

$$hV + N_{go}^{-} = N_D h + N_{gr}^{+},$$
 (17)

wher h — film thickness.

Thus, combining (11) and (17), we will find the dependence:

$$p_{gr} = \frac{1}{\varphi_1} \frac{-p_{go}n^2 + \varphi_2 n + \varphi_3}{\varphi_4 n^2 + \varphi_5 n + \varphi_5} n,$$
 (18)

where φ_i – constant factors depending on the properties of the semiconductor and adsorbed gases, its biographies.

Within the framework of the model, typical concentration dependences of the potential differences were calculated at various concentrations of electrons in the top and bottom layers in the air (fig. 8). The constants for calculation φ_i were taken from [37, 38].

Contribution of the piezoelectric effect. It can bring an essential contribution to the emerging EMF, which may surpass the component of the potential difference arising due to Seebeck effect. It is connected with the factors of linear expansion α' of the oriented films and substrate.

The applied substrates of Rubalit[®]710 represent a polycrystalline aluminum oxide Al₂O₃, $\alpha' = 8,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (600), for ZnO films oriented in the direction of [001] $\alpha' = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (600). During heating of the structure, the substrate due to expansion will deform the film (it is possible that during a small heating in the initially compressed film the mechanical stresses in the film will be removed, and with the further growth of temperature new ones will arise, connected with stretching — fig. 9, look at the figure on the 4-th page of the cover), which will lead to polarization and occurrence of a piezoelectric potential and embedded electric field [39, 40].

If the input resistance of voltmeter is rather high, the leak current is insignificantly small and relaxation of the electric voltage takes a long period of time.

Free charge carriers in zinc oxide are redistributed in the material volume, screening the arising field, which leads to a decrease in the emerging potential difference. Adsorption-desorption lead to a change of concentration of the charge carriers in the semiconductor, which changes aggregate EMF and makes possible to detect gases-analyzers [41]. It should be pointed out that d mechanism of sensitivity is possible only in the oriented films, because there is no compensation to EMF from different grains.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties of films

The relief of the films' surface was investigated with atomicforce microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) Fig. 10 presents a SEM image of the surface of ZnO film without modification by metal cations. Analysis shows that in all the cases the films have in their structure 3D branches with a typical diameter of $1-2 \mu m$. To all appearances, the branches were formed at the stage of sol ripening during the cluster aggregation and form a percolation contracting cluster [42].

Fig. 11 presents images of ZnO—Me films obtained with the help of SEM. In general, their structure is similar to the structure of undoped zink oxide films. It should be pointed out that ZnO-Fe films are most different from ZnO, while samples of ZnO-Cu are most close to them. This may be explained by the difference in radiuses of cations Zn^{2+} (74 Å), Cu^{2+} (73 Å), Fe^{3+} (68 Å) [43, 44]. Ions of copper just like ions of iron force zink cations out of the sublattice, forming a substitutiohal solid solution. In case of Cu^{2+} the radius of which is practically identical to the radius of Zn^{2+} , distortions of the crystal lattice and mechanical stresses are minimal, which allows to form a structure close to the unalloyed ZnO films. In case of ZnO-Fe, Fe^{3+} there are less zinc cations by 8 %, which leads to an essential change of the period of identity, appearance of mechanical stresses and in this connection to difference in the morphology and occurrence of the "crumpled" surface.

Additional researches of the films' structure were done by means of ACM. Typical ASM images are presented in fig. 12 (look at the figure on the 4-th page of the cover). These researches of the films supplement the results received by means of SEM of the roughness of the surface — (see the table).

Roughness of the films (it was calculated as the difference between the maximal and minimal height of a film on a scan with size of $30 \times 30 \ \mu$ m).

From the table it is visible, that in all cases introduction of cations of metals reduces roughness of the films.

Besides the ACM results proved the developed models, in which it was believed that at the early stages of sol maturing quasispherical fractal units would be formed which later would form percolation branches — fig. 12, b, d.

Fig. 13 demonstrates roentgenograms of pure and alloyed 3 at. % Fe and 3 at. % Cu of the films annealed at 500 °C during 60 min. In samples only the wurtzite phase of ZnO is present with the reflexes corresponding to the families of planes (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), no traces of FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Cu₂O were revealed. This points to formation of solid solutions.

points to formation of solid solutions. Obviously, cations of Fe^{3+} , occupying position of Zn^{2+} , form solid solution of $Zn_{0,97}Fe_{0,03}O$ [45]. This is also proved by a shift of reflexes of the film composition of ZnO:Fe to the left, which speaks about an increase in the period of identity of the lattice and corresponds to the correlations of cations' radiuses: $r(Zn^{2+}) = 0.74$ Å; $r(Fe^{3+}) = 0.78$ Å. It is obvious that the intensity of the reflexes of the film alloyed with iron is lower, and their semiwidth is more than that of a pure one, which is connected with inhibition of Fe^{3+} of crystallisation of the samples. Introduction of Fe^{3+} leads to a higher disorder in the lattice and occurrence of the mechanical stresses.

Introduction of cations of Cu^{2+} in the lattice in concentration of 3 at. %, on the contrary, improves the structure of the films, which is reflected in an increase of the intensity of reflexes (100), (002), (101). Most likely, this is connected with three principal causes [46, 47]:

1) Copper and zinc are situated next to each other in the periodic table of elements, which makes close their electronic structures and radiuses of ions;

2) The first energy of ionization of Cu is less, than that of Zn; this promotes reduction of the concentration of the vacancies in the sublattice of oxygen, because bond Cu-O is stronger, than Zn-O, and, hence, it improves the crystal-line structure;

3) Cations Cu^{2+} act as the growth centers during formation of the colloidal particles of ZnO during sol maturing.

Thus during introduction of copper into ZnO in concentration of 3 at. % a substitutional solid solution of $Zn_{0,97}Cu_{0,03}O$ is formed.

The average size of the crystalline particles of films d was calculated by means of equation of Debye-Scherrer:

$$d = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta}$$

where $\kappa = 0.89$ – Scherrer constant; λ – wavelength of *x*-ray radiation ($\lambda = 1,5406$ Å for Cu- K_{α}); β – broadening of reflex at its semiheight, [rad]; θ – angle corresponding to reflex.

The calculated average sizes of the crystalline particles for ZnO films were 22,3 nm, for ZnO:Fe - 20,7 nm, for

ZnO:Cu – 23,6 nm. Reduction of their sizes in the films alloyed by iron can be connected with two factors: the growth of the germs reaches its saturation due to inhibition of crystallization; infringement of the normal growth of the crystalline particles due to deformations of the lattice caused by a difference in cation radiuses of Zn^{2+} and Fe^{3+} [48, 49]. In case of doping of the films with copper, on the contrary, Cu²⁺, close by radius to Zn^{2+} also play the role of the centers of growth of ZnO particles, promoting increase of their average size.

3.2. Gas-sensitive properties of homojunctions ZnO/ZnO-Me

Fig. 14 presents temperature dependences of the potential difference of ZnO/ZnO-Me samples in the air and under the influence of the vapors of ethanol with concentration of 1000 ppm.

According to equation (6), if we ignore the potential difference arising due to the piezoelectric effect, ΔU will depend on the correlation of Seebeck factors of the top and bottom layers. When both layers are semiconductors of *n*-type, then $\alpha_1, \alpha_2 < 0$. Then positive ΔU is possible under condition $|\alpha_2| > |\alpha_1|$ and, hence, according to the equation (7) $n_2 < n_1$. In case of a reverse correlation between the concentrations of the electrons in layers $\Delta U < 0$.

Let us consider the temperature dependence of the potential difference for samples ZnO/ZnO-Fe [50]. Fig. 14 presents $\Delta U = f(T)$ for the sample, the top layer of which was formed by two immersions in sol. The following things happen during heating:

- increase of concentration of the charge carriers due to ionization of the doped levels; in ZnO-Fe film the basic donors of electrons are the ionized vacancies in the sub-lattice of oxygen and Fe³⁺ in in the sublattice of zinc;
- chemical absorption of oxygen in various forms, accompanied by capture of free electrons from the zone of conductivity of the semiconductor;
- mutual junction of the charged forms of oxygen on the surface, also accompanied by a capture or release of the free electrons, for example [51]: O_{2(ads)} + e⁻ → O⁻_{2(ads)};

$$\begin{array}{l} \mathbf{O}_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow \mathbf{O}_{2(ads)}^{2-}; \ \mathbf{O}_{2(ads)}^{2-} \rightarrow 2\mathbf{O}_{(ads)}^{-}; \ 2\mathbf{O}_{(ads)}^{-} \rightarrow \\ \rightarrow \mathbf{O}_{2(gas)} + 2e^{-}, \ \text{etc.} \end{array}$$

Apparently, the received dependence in the air at low temperatures is negative, and at T > 220 °C — it is positive. This is connected with the fact that at a room temperature the concentration of electrons in the top layer n_2 exceeds concentration n_1 in the bottom one, because, first, iron is a donor additive to ZnO, and it also increases concentration of the own electrically active defects, of which the main are oxygen vacancies, due to a lattice deformation. Hence, according to (7), EMF will be negative. With a temperature growth the chemical absorption of oxygen begins

$$O_{2(gas)} \rightarrow O_{2(ads)},$$

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_{2(ads)}^-$$

accompanied by capture of electrons, mainly from the top layer, because 2/3 of the bottom one is isolated. This impoverishes the top layer of electrons and at 220 °C $\alpha_1 = \alpha_2$. With the further increase in temperature the growth of EMF is observed, which, however, slows down and is even replaced with a decline. Most likely, this is connected with the desorption of the charged oxygen and return of the electrons in the conductivity zone:

$$O_{2(ads)}^{-} \rightarrow O_{2(gas)} + e^{-}$$
.

At 280 °C decline of EMF gives way to its growth, which is connected with dissociation and juncture of the charged forms of oxygen, leading to even greater impoverishment of the top layer of electrons [52]:

$$O_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow O_{2(ads)}^{2^{-}},$$

$$O_{2(ads)}^{-} + e^{-} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-},$$

$$O_{2(ads)}^{2^{-}} \rightarrow 2O_{(ads)}^{-}.$$

Behavior of the temperature dependence of the same samples, but under the influence on them of 1000 ppm of ethanol vapors repeats the dependence in the air, only additively shifts upwards along the axis of stresses. This is due to the following principal reasons:

 being a gas-reducer, ethanol is chemically absorbed on the semiconductor's surface, increasing the concentration of electrons;

- ethanol interacts with the oxygen, chemically absorbed on the film's surface, which also leads to return of the electrons to the conductivity zone.

In case of ZnO/ZnO-Fe sample the top layer is generated by three immersions, $\Delta U = f(T)$ is always positive within the range of the investigated temperatures (fig. 14, b). Possibly, this is due to reduction of the concentration of vacancies in the sublattice of oxygen, which together with the aceptor properties of the chemically absorbed oxygen leads to implementation of $n_2 < n_1$. Reduction of the concentration of defects after the third immersion, most likely, is connected with the fact that the second layer becomes a substrate for it, distinguished by porosity and developed surface. A more detailed description of the improvement of ZnO crystalline structure with porous substrates can be found in [58]. At temperature of 260 °C a break of $\Delta U = f(T)$ happens because of the change of the primary type of the chemically absorbed forms of oxygen. Behavior of the samples under the influence of ethanol vapors on them is similar to the behavior of the samples, the top layer of which was formed by two immersions in sol.

The temperature dependence of the potential difference for ZnO/ZnO-Cu, the top layer of which was formed by two immersions in sol (fig. 14, *a*) is similar to those of the samples of ZnO/ZnO-Fe composition, except that in all the range of temperatures $\Delta U > 0$. This is due to impossibility of achievement of $n_2 > n_1$ for the films of *n*-type. All the other processes with a growth of temperature are similar to those previously considered ones.

Dependence $\Delta U = f(T)$ for ZnO/ZnO-Cu samples, the top layer of which was formed by three immersions in sol (fig. 14, *b*) in the air differs from the other ones. Improvement of the crystallinity of the top layer, connected with formation of the third layer on a developed structure, and reduction of the concentration of vacancies in the sublattice of oxygen, most likely result in inversion of the basic charge carriers, because copper, occupying positions of zinc in the lattice, is an acceptor of electrons. According to equation (7), for *p*-semiconductor the Seebeck factor is positive, which leads to negative values of the arising potential difference according to equation (6).

Under action of ethanol on the samples in concentration of 1000 ppm, due to return of the electrons in the conductivity zone, a change happens of the basic carriers and the potential difference becomes positive again.

Fig. 15 presents a concentration dependence of the potential difference for the investigated series of samples. For ZnO/ZnO-Fe samples the measurements were done at temperature of 250 °C, for ZnO/ZnO-Cu samples — at 300 °C. In all the cases with a growth of the concentration of ethanol ΔU become more positive, which corresponds to the views about an increase of the concentration of electrons in the top layer of the sensors. Ethanol can interact with the chemically absorbed oxygen, at that, a conversion product can be ethanol, which is formed in case of an incomplete oxidation under the following scheme

$$\beta \cdot \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\mathrm{OH} + \,\mathrm{O}^{\alpha-}_{\beta(ads)} \rightarrow \beta \cdot \mathrm{CH}_3\mathrm{CHO} + \beta \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \alpha \cdot e^-,$$

carbon dioxide and water [54]:

$$\beta \cdot C_2 H_5 OH + 6 O_{\beta(ads)}^{\alpha-} \rightarrow 2\beta \cdot CO_2 + 3\beta \cdot H_2 O + 6\alpha \cdot e^-.$$

As a whole, the dependences of the potential differences were simulated earlier, and the model truly reflects the character of the dependences at the known parity of concentration of the alloy additives and own electrically active defects (see fig. 8).

Fig. 16 presents the temperature dependence of gas-sensitivity of S samples, calculated according to the following formula:

$$S = \left| \frac{\Delta U_{gas} - \Delta U_{air}}{\Delta U_{air}} \right| \cdot 100 \ \%,$$

where ΔU_{gas} , ΔU_{air} — potential differences in the vapors of ethanol and in the air. The calculation was done on the basis of data from fig. 14. All the samples had similar character of dependence S(T) in the investigated range of temperatures, except for ZnO/ZnO-Fe, the top layer of which was formed by three immersions in sol. At small temperatures, when registration of the arising EMF is possible, there was an increase of sensitivity up to the maximal level, after which there was a decrease. After achievement of a certain temperature the gas-sensitivity reaches its minimum and increases up to its the second maximum and then decreases again.

In case of ZnO/ZnO-Fe, the top layer of which was formed by three immersions, the dependence of sensitivity to ethanol exponentially declines in the investigated range of temperatures: All the processes leading to the received dependences, were dicussed earlier.

Conclusion

Thus, the following results were obtained:

- A new type of potentiometric gas sensors was developed on the basis of ZnO/ZnO-Me homojunctions, where Me - Cu, Fe;

— Physical and chemical regularities for formation of thin films on the basis of zinc oxide were developed; a model of hydrolytic polycondensation of precursors was offered, the borders of stability of phases, at which the spinodal disintegration of sol occurs, were calculated;

 A model of gas-sensitivity of homojunctions was developed, the contribution of Seebeck effect and piezoelectric effect to the arising potential difference was analyzed;

 The morphology of the surface of films on the basis of zinc oxide and the phase composition of films was investigated;

— The gas-sensitive properties of the received homojunctions to ethanol within the range of temperatures of 200...350 °C at concentrations of 50...3500 ppm were investigated.

The author thanks the collective of the laboratory of science and technology of nanoparticles (LNST, Sofia, Bulgaria, Chief of Laboratory — Dimitrov D. T., Ph. D.) for the assistance during carrying out of the researches, and also Averin I. A. (Penza State University) and Moshnikov V. A (St.-Petersburg State Electrotechnical University — LETI, named after V. I. Ulyanov (Lenin)) for discussion of the results of the work.

The work was done at St. Kliment Okhridsky Sofia University with financing from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the program Grant of the President of the Russian Federation for Training Abroad in the Educational Year of 2014/2015. Part of the work was financially supported by the Ministry of education and science of Russia as part of the base portion of the state task number 2014/151 (project 117).

References

1. Pronin I. A., Donkova B. V, Dimitrov D. Tz., Averin I. A., Pencheva J. A., Moshnikov V. A. Relationship between the Photocatalytic and Pho-A., INIOSINIKOV V. A. Relationship between the Photocatalytic and Photoluminescence Properties of Zinc Oxide Doped with Copper and Manganese, Semiconductors, 2014, vol. 48, no. 7, pp. 842–847.
 Wei A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. Review, Materials Science and Engineering B, 2011, vol. 176, pp. 1409–1421.
 Bohartera, J. D.

based sensors. Review, *Materials Science and Engineering B*, 2011, vol. 176, pp. 1409–1421.
3. Robertson J. Properties and doping limits of amorphous oxide semiconductors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, pp. 2437–2442.
4. Song H., Yang H., Ma X. A comparative study of porous ZnO nanostructures synthesized from different zinc salts as gas sensor materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 578, pp. 272–278.
5. Korotcenkov G., Cho B. K. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey), *Sensors and Actuators B*, 2013, vol. 188, pp. 709–728.
6. Miyata T., Kawaguchi S., Ishii M., Minami T. High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films, *Thin Solid Films*, 2003, vol. 425, pp. 255–259.
7. Chen M., Wang Z., Han D., Gu F., Guo G. High-sensitivity NO₂ gas sensors based on power-like and tube-like ZnO nanomaterials, *Sensors and Actuators B*, 2011, vol. 157, pp. 565 –574.
8. Nagai D., Nishibori M., Itoh T., Kawabe T., Sato K., Shin W. Ppm level methane detection-using micro-thermoelectric gas sensorswith Pd/Al₂O₃ combustion catalyst films, *Sensors and Actuators B*, 2012, vol. 206, pp. 488–494.
9. Zhang Y., Lin Y., Chen J., Zhang J., Zhu Z, Liu Q. A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on silver doped lanthanum ferrite, *Sensors and Actuators B*, 2009, vol. 139, pp. 340–345.
11. Park N.-H., Akamatsu T., Itoh T., Izu N., Shin W. Calorimetric Thermoelectric Gas Sensors for the Detection of Hydrogen, Methane and Mixed Gases, *Sensors*, 2014, no. 4, pp. 8350–8362.
12. Znaidi L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review II Materials Science and Engineering B, 2010, vol. 174, pp. 18–30.
13. Averin I. A., Karpova S. S., Moshnikov V. A., Nikulin A. S., Pecher-

Znaidi L. Sol-gel-deposited ŽnO thin films: A review II Materials Science and Engineering B, 2010, vol. 174, pp. 18–30.
 Averin I. A., Karpova S. S., Moshnikov V. A., Nikulin A. S., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. Upravlyaemyi sintez tonkikh steklovidnykh plenok. Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, 2011, no. 1, pp. 23–25.
 Moshnikov V. A., Grachyova I. E., Pronin I. A. Issledovanie materialov na osnove dioksida kremniya v usloviyakh kinetiki samosborki i spinodal'nogo raspada dvukh vidov, Nanotekhnika, 2011, no. 2, pp. 46–54.
 Znaidi L., Illia S., Benyahia S., Sanchez C., Kanaev A. V. Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. Thin Solid Films, 2003, vol. 428, pp. 257–2622.
 Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H. Growth of layered basic zinc oxide films. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 212, pp. 391–398.
 Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Ima H. Non-Basic Solution

acteue in induitoire solutions and its pytolic induitoir into porose inter-oxide films. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, vol. 212, pp. 391–398.
17. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Ima H. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles, Journal of Sol-Gel Science and Tech-nology, 2004, vol. 29, pp. 71–79.
18. Navale S. T., Bandgar D. K., Nalage S. R., Khuspe G. D., Chougu-le M. A., Kolekar Y. D., Sen S., Patil V. B. Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles for nitrogen dioxide gas sensing applications, *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 6453–6460.
19. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chem-istry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p. 20. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Princi ples of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO₂—Me_xO_y, nanocom-posites. Surface and Coatings Technology, 2013, vol. 235, pp. 835–840.
21. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Ts., Karmanov A. A. Osobennosti strukturoobrazovaniya i modeli sinteza nanokompozitnykh materialov sostava SiO₂—Me_xO_y, poluchennykh s pomoshh'yu zol'-gel' tekhnologii. Nano-*imikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 8, pp. 3–7.
22. Pronin I., Yakushova N., Averin I., Kaneva N., Bojinova A., Papazova K., Dimitrov D. Obtaining oxide materials by alkoksitehnology method, Book of

Pronin I., Yakushova N., Averin I., Kaneva N., Bojinova A., Papazova K., Dimitrov D. Obtaining oxide materials by alkoksitehnology method, Book of Abstracts Fifth National Crystallographic Symposium with International Partici-pation. September 25–27, 2014, Sofia, Bulgaria, University of Chemical Tech-nology and Metallurgy, p. 85.
 Kononova I. E., Moshnikov V. A., Krishtab M. B., Pronin I. A. Frac-tally Aggregated Micro- and Nanosystems Synthesized from Sols, Glass Physics and Chemistry, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 190–202.
 Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensor. Journal of Non-Crystalling Solids, 2010.

porous materials for gas sensors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, vol. 356, pp. 2020-2025.

 Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. Osobennosti sozrevaniya i spinodal'nogo raspada samoprganizuyushhikhsya fraktal'nykh sistem, Nano-i mikrosistemnaya tekhnika, 2012, no. 5, pp. 29–33.
 Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell Uni-versity Press, 1953. 612 p.
 Averin I. A., Pronin I. A. Osobennosti fazovogo sostoyaniya ner-avnovesnykh termodinamicheskikh sistem polimer-rastvoritel, *Izvestija* pusehikh zavadanii Pavoltskii ganjan Erizko-matamatioheska nuki. Averin I. A., Pronin I. A. Osobennosti fazovogo sostoyaniya ner-avnovesnykh termodinamicheskikh sistem polimer-rastvoritel, *Izvestiya yysshikh uchebnykh zavedenij. Povolzhskij region. Fiziko-matematicheskie nauki*, 2012, no. 2, pp. 163–170.
 Averin I. A., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. Tipy fazovogo raspada rastvorov polimerov, *Nano- i mikrosistem-naya tekhnika*, 2012, no. 7, pp. 12–14.
 Ribeiro C., Lee E. J. H., Longo E., Leite E. R. A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism, *ChemPhysChem*, 2005, no. 6, pp. 690–696.
 Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Ts., Moshnikov V. A. Chuv-stvitel'nost' perekhodov ZnO–ZnO:Fe k param ehtanola, *Datchiki i sistemy*, 2013, no. 6, pp. 60–63.
 Stil'bans L. S. *Fizika poluprovadnikov*. M.: Sovetskoe radio, 1967. 452 p. 32. Lyons J. L., Janotti A., Van de Walle C. G. Theory and Modeling of Ox-ide Semiconductors, *Semiconductors and Semimetals*, 2013, vol. 88, pp. 1–37.
 Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D. Ts., Krasteva L. K., Papa-zova K. I., Chanachev A. S. Issledovanie chuvstvitel'nosti k ehtanolu perekho-dov ZnO–ZnO:Fe na osnove tonkikh nanostrukturirovannykh plenok, poluchennykh s pomoshh'yu zol'-gel'-tekhnologii, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 3, pp. 6–10.
 Vol'kenshtejn F. F. Elektronnye protsessy na poverkhnosti polu-provodnikov pri khemosorbtsii. M.: Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., 1987. 432 p. 35. Touts Ya. Foto- i termoehlektricheskie yavleniya v poluprovodnikakh. M.: Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1962. 254 p. 36. Kissine V. V., Sysoev V. V., Voroshilov S. A., Simakov V. V. Effect of oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO₂ films, *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 3, pp. 308–311.
 Woll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in*

oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO₂ films, Semiconductors, 2000, vol. 34, no. 3, pp. 308-311.
37. Woll C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. Progress in Surface Science, 2007, vol. 82, pp. 55-120.
38. Jagadish C. (Ed.), Pearton S. J. (Ed.) Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, Elsevier, 2006, 576 p. 39. Wang Z. L. Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics, Nano Today, 2010, no. 5, pp. 540-552.
40. Shi J., Starr M. B., Wang X. Band Structure Engineering at Heterojunction Interfaces via the Piezotronic Effect, Advanced Materials, 2012, vol. 24, pp. 4683-4691 pp. 4683-_4691

Jankins indicas the relation Ellicet, Nariancea Indicata, 2012, Vol. 24, pp. 4683-4691.
41. Zang W., Nie Y., Zhu D., Deng D., Xing L., Xue X. Core-Shell In₂O₃/ZnO Nanoarray Nano-generator as a Self-Powered Active Gas Sensor with High H₂S Sensitivity and Selectivity at Room Temperature, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 9209-9216.
42. Pronin I. A., Goryacheva M. V. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO₂-Me₃O₂ nanocomposites, *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 235, pp. 835-840.
43. Goktas A., Mutlu I. H., Yamada Y. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Superlattices and Mi-crostructures*, 2013, vol. 51, pp. 139-149.
44. Yang S., Zhang Y., Mo D. Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 2014, vol. 571, pp. 605-608.
45. Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S., Sopian K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle

Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S., Sopian K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 2013, vol. 91, pp. 1604–1611.
 46. Liu H., Yang J., Hua Z., Zhang Y., Yang L., Xiao L., Xie Z. The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel meth-od, *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 4162–4165.
 47. Zhang Y., Mi L., Zheng Z. Study on the structure and optical property of Zn_{1-x}Cu_yO sol-gel thin films on quartz substrate, *Physica B*, 2012, vol. 407, pp. 2254–2257.
 48. Xu L., Li X. Influence of Fe-doping on the structural and optical prop-

b) 251-2.54-2050.
b) 252-4.2050.
c) 252-4.2050.
c) 252-4.2050.
c) 252-4.2057.
c) 262-4.2057.
<lic) 262-4.2057.
<lic) 263-4.2014.
c) 264-4.2014.
<lic) 264-4.2014.
c) 264-4.2014.
<lic) 264-4.2014.
<lic) 264-4.20

11 Alsy a distribution of the second state of the sec

no. 11, pp. 2034–2040.
 53. Caia H., Shen H., Yin Y., Lu L., Shen J., Tang Z. The effects of porous silicon on the crystalline properties of ZnO thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, vol. 70, pp. 967–971.
 54. Rumyantseva M. N. Khimicheskoe modifitsirovanie i sensornye svojstva

nanokristalličheskogo dioksida olova. Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchy-onoj stepeni doktora khimicheskikh nauk, Moskva, 2009, 46 p.

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.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 23.06.2015. Подписано в печать 20.07.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ MC0815. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru