TAHO- M MIKPOCICIEMHAA

Том 18. № 1 🔶 2016

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 (Япония) Сауров А. Н., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) 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.

нова А. D. Учрелитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

элементы мнст

Афонин С. М. Статические характеристики и упругие податливости многослойных пьезоактюаторов нано- и микроперемещений 40

БИОЭЛЕКТРОНИКА

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", 2016

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. (Phys.-Math.), 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

Vol. 18

No. 1

2016

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Vorobjova A. I., Shulitski B. G., Labunov V. A., Kashko I. A., Girel K. V. Carbon Nanotube Arrays Synthesized in Thin-Films of Porous Aluminum Oxide

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

BIOELECTRONICS

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 621.315.61

А. И. Воробьева, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., e-mail: vorobiova@bsuir.by, Б. Г. Шулицкий, ст. науч. сотр., В. А. Лабунов, акад. АН РБ, д-р техн. наук, проф., И. А. Кашко, науч. сотр., К. В. Гирель, аспирант, мл. науч. сотр., Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь

МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ШАБЛОНЕ ИЗ ТОНКОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Поступила в редакцию 20.08.2015

Рассматриваются вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные с использованием шаблона из тонкого пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Исходная тонкопленочная структура состоит из электродного слоя (пленка титана) и основного слоя (пленка алюминия) на кремниевой подложке. Наночастицы катализатора с размерами 15 \pm 5 нм были сформированы электрохимическим осаждением Ni в поры ПАОА на переменном токе. В каждой поре диаметром 70 \pm 5 нм с наноразмерными частицами катализатора образуется одна УНТ диаметром 15 \pm 5 нм. Длина УНТ превышает 1 мкм, расстояние между ними — 110 \pm 5 нм. Полученные наноструктуры могут быть использованы при изготовлении УНТ-сенсоров и наноэлектронных устройств с высокой плотностью упаковки элементов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пористый оксид алюминия, наноразмерные структуры, электрохимическое осаждение

Введение

В большинстве публикаций об электронных приборах на углеродных нанотрубках (УНТ) рассматриваются УНТ, ориентированные горизонтально (параллельно основанию) [1—5]. Но для микроэлектронных устройств с высокой плотностью упаковки элементов целесообразнее использовать вертикально ориентированные (перпендикулярно к поверхности подложки) нанотрубки. Одним из возможных методов синтеза вертикально ориентированных УНТ является использование нанопористого шаблона, например, такого как тонкий пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [6—8].

Особого внимания заслуживают биосенсоры с электродами на основе УНТ-композитов. В таких биосенсорах чаще всего используют иммобилизованные, т. е. неподвижные белковые макромолекулы, которые выполняют роль катализаторов в живых организмах. Достигается эта "неподвижность" связыванием фермента с носителем, например, включением ферментов в пленки с УНТ или ковалентным присоединением их к поверхности УНТ. Однако большое различие в размерах молекул (протеина, ДНК, клеток, ферментов) и электродов традиционных биодатчиков приводит к увеличению отношения сигнал/шум и ухудшению их чувствительности. Если же электрод выполнить в виде многочисленных вертикально ориентированных нанотрубок или массива нанотрубок, эти проблемы будут сведены к минимуму. К тому же появится возможность индивидуальной адресации отдельных наноэлектродов больших микроматриц.

ПАОА-шаблоны в основном использовались для синтеза вертикально ориентированных, многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [9—13] и устройств на МУНТ [14], имеющих диаметр, равный диаметру поры ПАОА (обычно 50...100 нм) [15, 16]. В этих методах применяется катализатор, электрохимически осажденный на дно пор ПАОА [9—14, 16], или осуществляется непосредственное осаждение углерода на стенки пор без металлического катализатора [15, 17, 18]. Сообщалось о синтезе МУНТ с использованием таких катализаторов, как Со [19—21] и Ni [20—22]. Данные технологии обеспечивают превосходный контроль длины и



Рис. 1. Схематическое изображение этапов синтеза УНТ: вариант 1 - a - исходная тонкопленочная структура; b - структура после сквозного анодирования; c - после синтеза УНТ [25]; вариант 2 - d - исходная тонкоплепочная структура; e - структура после сквозного анодирования и осаждения Ni; f - после синтеза УНТ

Fig. 1. Schematic representation of the CNT synthesis: option 1 - a - a thin film structure; b - the structure after through anodizing; c - after CNT synthesis [25]); option <math>2 - d - a thin film structure; e - the structure after through anodizing and Ni deposition; f - after CNT synthesis

диаметра трубок варьированием топологических параметров ПАОА [23, 24]. Однако синтезированные в оксиде МУНТ, как правило, структурно отличаются от обычных МУНТ, содержат большое число дефектов в графеновых слоях, так как имеют другой механизм роста.

Считается, что формирование одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и МУНТ малого диаметра с использованием упомянутых шаблонов и катализаторов — чрезвычайно трудная задача изза очень высокой энергии активации, в частности, при синтезе методом химического осаждения из парогазовой фазы (CVD — *chemical vapor deposition*) [25, 26]. Для зарождения УНТ требуются частицы катализатора значительно меньших размеров (порядка единиц нанометра). Частицы катализатора такого размера достаточно сложно получить традиционными методами осаждения металла в каждую пору шаблона — электрохимическими или вакуумными.

Один из вариантов создания вертикально ориентированных ОУНТ в тонкопленочном ПАОА рассматривается в серии работ Машмана и Франклина (Matthew R. Maschmann, Aaron D. Franklin) $[25-27]^1$. В этом методе используется тонкий ПАОА на кремниевой подложке, в который встраивается пленка металла катализатора (Fe) толщиной порядка 2...10 нм (рис. 1). Синтез УНТ осуществляется методом плазмохимического осаждения из парогазовой фазы (PECVD — plasma enhanced chemical

vapor deposition). В каждой каталитически активной поре зарождается только одна ОУНТ или двухслойная УНТ. Но только 10 % пор образуют УНТ для обычно рассматриваемой тонкопленочной композиции [25], т. е. являются каталитически активными. Кроме того, при анодировании нижней пленки алюминия (рис. 1, а) под слоем Fe, толщиной больше, чем 10 нм, наблюдается растворение пленки железа в структуре Al/Fe/Al и отслаивание оксида алюминия, сформированного ИЗ верхней пленки алюминия.

Воспроизводимое изготовление сплошного нанотонкого слоя Fe на достаточно крупнозернистых пленках алюминия (осаждаются электронно-лучевым испарением) также неоднозначно. В оптимизированных структурах (толщина

пленки Fe порядка 0,5...2,0 нм), по мнению авторов данной идеи, можно получить более высокий процент заполнения.

В представленной работе рассматривается процесс получения массива вертикально ориентированных МУНТ на наночастицах (НЧ) катализатора, встроенных в поры тонкопленочного ПАОАшаблона. Исходная структура состоит из электродного слоя Ті и основного слоя Al, осажденных на Si подложку. Из пленки Al формируется тонкий пористый оксид алюминия с упорядоченной структурой пор. Наночастицы катализатора с размерами 15 ± 5 нм изготавливаются методом электрохимического осаждения Ni на переменном токе (*ac*-осаждение). УНТ синтезируются на наночастицах катализатора высокотемпературным химическим осаждением из парогазовой фазы (CVD-процесс).

На рис. 1 представлены два варианта создания вертикально ориентированных УНТ в тонкопленочном ПАОА — по работам Машмана и Франклина [25—27] — вариант 1 и предложенный в данной работе вариант 2.

Полученные массивы УНТ отличаются от ранее представленных [25—28] тем, что имеют потенциальную удельную плотность 128 УНТ/мкм², диаметр 15 \pm 5 нм с интервалом УНТ—УНТ 110 \pm 5 нм. Нижний и верхний контакты к массиву могут быть изготовлены с использованием электрохимического и вакуумного осаждения металлов соответственно. Длиной УНТ можно управлять, изменяя высоту ПАОА с точностью \pm 20 нм. Полученная структура может быть базовой единицей при создании вертикально ориентированной УНТ-электроники и УНТ-сенсоров.

¹ Birck Nanotechnology Center, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA.

Методика эксперимента

Массивы вертикально ориентированных МУНТ формировали с использованием тонкого ПАОА в качестве матрицы (темплаты — *template*) методом высокотемпературного химического осаждения углеводородов из парогазовой фазы (CVD-процесс).

Так как синтез массивов МУНТ осуществляется при температуре 1173 К, электродная система должна быть достаточно термостойкой. Поэтому для формирования нижнего электрода использовали тонкие пленки Ti [23].

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции (Ti – Al): пленка титана толщиной 300...500 нм – для формирования нижнего электрода и пленка алюминия толщиной 2000...3000 нм — для формирования пористой матрицы методом анодного окисления. Поликристаллические пленки Al и Ti осаждали на кремниевые (диаметр 76 мм) подложки электронно-лучевым распылением в едином вакуумном цикле на установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9). Вакуум при распылении Ті составлял $5,0 \cdot 10^{-4}$ Па, температура подложки — 573 К, скорость осаждения — 2,0 ± 0,2 нм/с. Пленки Al осаждали из А-995 (0,005 % примесей) мишени в вакууме $1,4 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 423 K со скоростью $5,0 \pm 0,5$ нм/с. Толщину и скорость осаждения пленок контролировали кварцевым датчиком.

Процесс пористого анодирования слоя алюминия проводили двухстадийным методом [29] в 4 %-ном водном растворе щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В и температуре электролита 287 К. После сквозного анодирования пленки Al и достижения пленки Ti анодирование прекращали. В результате полученная матрица имела следующие параметры: высота ПАОА 1,3 ± 0,05 мкм, диаметр пор 45 ± 5 нм, шаг матрицы 105 ± 5 нм. После утонения барьерного слоя, как описано в работе [30], диаметр пор увеличивался до 70 ± 5 нм.

Наночастицы катализатора (Ni) с размерами 15 \pm 5 нм формировали, используя *ас*-электрохимическое осаждение в следующем электролите (в г/л): NiSO₄ · 7H₂O (140) + NiCl₂ · 6H₂O (30) + + H₃BO₃ (25) + Na₂SO₄ (60). Температура электролита — 293 K, pH = 5,2. Процесс проводили в двухэлектродной ячейке с графитовым противоэлектродом. Были исследованы различные варианты осаждения, чтобы определить оптимальные параметры: частота — 180 Гц, напряжение — 3 В, плотность тока — 10 мА/см², продолжительность — 1...3 мин.

Управление параметрами процессов анодирования и электрохимического осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827 и специально разработанной лабораторной установки на основе низкочастотного генератора сигналов GZ-123 соответственно.

Синтез УНТ осуществляли СVD-методом путем высокотемпературного пиролиза жидкого углеводорода — декана [C₁₀H₂₂]. Процесс проводили при атмосферном давлении с использованием Ar/NH₃ в качестве газа-носителя. Аммиак добавляли для усиления каталитической активности наночастиц Ni. Образцы из ПАОА с кластерами никеля помещали в трубчатый реактор из кварца специально созданного для этих целей оборудования. Температура в зоне реакции была равна 1173 К, скорость потока аргона — 100 см³/мин, скорость потока NH₃ — 10 см³/мин. Время синтеза составляло 1...10 мин, а скорость охлаждения определялась процессом естественного остывания нагревательного устройства. Более детально процесс подготовки образцов описан в работах [23, 31].

Морфологию поверхности и поперечных сколов образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ — Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ — Philips CM-30), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР — 3D сканирующий лазер, конфокальный Raman микроскопспектрометр) с длиной волны 473 нм и 100^x увеличением. Кристаллическую структуру наночастиц Ni исследовали методом рентгеноструктурного анализа, используя модифицированный DRON-3M дифрактометр с Cu K_α-излучением ($\lambda = 0,154242$ нм), как описано в работе [32].

Результаты и обсуждение

Результаты *ас*-осаждения Ni в ПАОА представлены на РЭМ-фотографиях (рис. 2). Считается, что оксид алюминия, окружающий наночастицы катализатора, препятствует их агрегации, способствуя сохранению их каталитической активности в процессе УНТ-синтеза [24, 31, 33—35].

Из фотографий видно, что осаждение Ni на переменном токе происходит дискретно в виде маленьких частиц (кластеров) диаметром примерно 10...20 нм, по всей длине пор. То есть осаждение начинается не со дна пор, как при осаждении на постоянном токе, а вдоль стенок пор от дна до поверхности (светлые пятнышки на рис. 2, *b*). Возможно, это связано с обработкой внутренней поверхности пор в 4 %-ном водном растворе H_3PO_4 в процессе расширения диаметра пор (процедура утонения барьерного слоя) и/или с выдержкой образца перед осаждением в растворе никелирования (2...3 мин). Расширение диаметра пор необходимо для улучшения условий транспорта многоатомных молекул углеводорода в процессе синтеза УНТ,



Рис. 2. РЭМ-фотографии поверхности (*a*) и поперечного сечения (*b*) экспериментального образца после *ac*-осаждения Ni и увеличенное изображение (вставка на рис. 2, *b*): осаждение выполнено в оптимальном режиме — 180 Гц, 3B, 10 мА/см², продолжительность осаждения — 2 мин

Fig. 2. SEM photographs of the surface (a) and the cross section (b) of the sample after ac-deposition of Ni and the enlarged image (inset to fig. 2, b): the depositing in the optimal mode - 180 Hz, 3 V, 10 mA/cm², the duration of the deposition - 2 min



Рис. 3. XRD-спектр Ni, осажденного в ПАОА на переменном токе в оптимальном режиме

Fig. 3. XRD-spectrum of Ni, deposited in PAAO in AC in the optimal mode



Рис. 4. РЭМ-фото поверхности экспериментального образца после сквозного двухступенчатого анодирования (*a*), после синтеза УНТ в порах ПАОА (*b*) и увеличенный фрагмент этой фотографии (вставка)

Fig. 4. SEM image of the surface of the sample after the through two-step anodization (a), after CNT synthesis in the pores of PAAO (b) and the enlarged fragment of photo (inset)

хотя утонение барьерного слоя при *ac*-осаждении проводить не обязательно.

С увеличением времени осаждения кластеры Ni разрастаются, приобретая форму прутков и постепенно заполняя пору.

Кристаллическая структура наночастиц Ni в Al_2O_3 была изучена методом рентгеноструктурного анализа. Типичный XRD-спектр наночастиц Ni в ПАОА представлен на рис. 3.

Форма приведенного спектра с узкими пиками позволяет однозначно утверждать, что депозит имеет кристаллическую структуру. Формирующиеся кристаллиты Ni имеют гранецентрирован-

ную кубическую структуру *fcc* (*face-centered cubic*) с основным кристаллографическим направлением [111]. Фазы Ni с ориентациями (111), (200), (220) типичны для электрохимически осажденных нанонитей Ni [36]. Матрица Al_2O_3 является рентгеноаморфной (широкий пик при $2\theta = 25,89^\circ$) и не вносит существенного вклада в дифракционные спектры.

Обработка данных XRD с использованием уравнения Дебая—Шерера позволила определить средний размер Ni (111) кристаллитов, который колеблется от 15,6 до 23,8 нм.

Результаты CVD-синтеза МУНТ в порах ПАОА представлены на рис. 4, 5.

Из фото видно, что в каждой поре образуется одна УНТ диаметром 10...25 нм. Длина УНТ превышает один микрометр. Несмотря на такую длину (аспектное отношение больше 50), УНТ и небольшие связки УНТ поддерживают вертикальную ориентацию или имеют вид вертикально ориентиро-

ванных петель.

Несколько горизонтально ориентированных УНТ наблюдается на сколах ПАОА (рис. 5, *a*, *b*, обозначены кругами). Необходимо отметить, что сколы были получены раскалыванием (разломом) образца, в результате чего происходит отделение УНТ от мест их зарождения в порах. Поэтому идентификация мест зарождения УНТ в пределах поры по поперечным сколам затруднена.

Согласно наблюдениям только одна УНТ образуется в каждой поре несмотря на то, что в каждой поре имеется множество почти идентичных частиц Ni. Это может

быть обусловлено ограничением поставки газообразного углерода в глубь поры, относительно высокой энергией активации, требуемой для зарождения УНТ, и размерными параметрами частиц никеля [28]. Существенно то, что большинство нанотрубок возникает на Ni (111) наночастицах, которые находятся в глубине поры, а не на поверхности. Видимо условия, необходимые для зарождения нанотрубки, создаются именно здесь. В некоторых работах [37-40] отмечается, что каждую пору можно рассматривать как микроминиатюрный химический реактор, в котором движутся многоатомные молекулы. Такой подход предполагает преимущественную концентрацию реагентов и катализатора в ограниченном объеме с изоляцией реагентов от окружающей внешней среды.

После образования зародыша нанотрубка продолжает расти вертикально до поверхности ПАОА к месту неограниченной доставки углеродной смеси. Подтверждением такого вертикального роста являются РЭМ-фотографии поверхности и сколов экспериментальных образцов.

Образование УНТ-связок также усложняет определение места расположения зародыша в поре (места происхождения) отдельных УНТ. Поэтому количественное определение плотности УНТ, вырастающих из пор ПАОА, было проведено по РЭМ-фотогра-

фиям поверхности (см. рис. 4). Оценки показывают, что приблизительно 70 % (90 УНТ/мкм²) пор генерируют УНТ для данной пленочной структуры и только одна УНТ появляется в каждой каталитически активной поре.

Согласно предварительным данным удельная плотность УНТ и длина УНТ зависят от регулярности ПАОА, параметров *ac*-осаждения Ni и режима синтеза УНТ. В данное время продолжаются исследования относительно корреляции между удельной плотностью УНТ и условиями формирования нанокомпозита с различными металлическими катализаторами (Ni + Fe, Fe, Co).

ПЭМ-изображения отдельных МУНТ для двух различных образцов показаны на рис. 6 (*a* — на ситалловой подложке, *b* — на кремниевой подложке).



Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных сечений образцов при различном увеличении (a, b) и увеличенные фрагменты этих фотографий (c, d)

Fig. 5. SEM images of the cross-sections of the samples at different magnifications (a, b) and the enlarged fragments these images (c, d)



Рис. 6. ПЭМ-изображения МУНТ. Масштабная линейка = 40 нм *Fig. 6. TEM images of MWCNTs. Scale bar* = 40 nm

Дальнейшая оптимизация процесса анодирования пленки Al (диаметр и регулярность пор), параметров *ac*-осаждения Ni (размер кристаллитов) и условий синтеза УНТ (температура и продолжительность) предположительно увеличит удельную плотность УНТ до 128 УНТ/мкм² (90 % заполнения пор). Большинство УНТ, видимых на поверхности ПАОА, вертикально ориентировано, но предполагается, что степень выравнивания УНТ станет лучше при приложении отрицательного потенциала к основанию в процессе PECVDсинтеза [41].

Для исследования структуры нанотрубок образцы были изучены методом КР-спектроскопии. На рис. 7 показан типичный КР-спектр МУНТ, синтезированных в ПАОА.



Puc. 7. KP-cnektp (\lambda = 473 нм) полученных МУНТ *Fig. 7. Raman spectrum (\lambda = 473 nm) of MWNT*

КР-исследования показали, что в спектре присутствует полоса в области 1618 см⁻¹ (*G*-зона), соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям элемента графеновой структуры, и полоса в области 1361 см⁻¹ (*D*-зона), соответствующая вибрационным состояниям структурных дефектов гексагональной решетки вблизи границ углеродных кристаллитов. Отношение интенсивностей I_G/I_D является первичной мерой качества УНТ и равно приблизительно 2, что указывает на относительно высокое качество УНТ. Отметим, что увеличенная интенсивность *D*-зоны может быть связана с большим числом коротких нанотрубок, в которых краевые эффекты проявляются наиболее значительно.

Заключение

Тонкопленочный ПАОА-шаблон с локализованным катализатором в виде Ni (111) наночастиц, внедренных в поры посредством ас-осаждения, впервые использовался для синтеза вертикально ориентированных УНТ. ПЭМ и спектроскопия Рамана показывают, что образуются относительно высококачественные МУНТ с малым диаметром (10...25 нм). РЭМ-анализ показывает, что только одна УНТ начинает расти от наночастицы катализатора Ni и выходит на поверхность ПАОА из каждой поры от места зарождения. Структура содержит проводящий слой Ті под ПАОА, который может служить контактным электродом при последующем формировании наностолбиков металла, для формирования электрического контакта к нижней поверхности УНТ. Разработан простой и очень гибкий воспроизводимый метод локального изготовления массива вертикально упорядоченных УНТ в тонком пористом оксиде алюминия на различных основаниях. Последующая доработка технологических операции и оптимизация структуры позволят получить электронные устройства на УНТ с высокой плотностью упаковки и сенсорные устройства на функционализированных УНТ.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы "Междисциплинарные научные исследования, новые зарождающиеся технологии как основа устойчивого инновационного развития" ("Конвергенция") Министерства образования РБ.

Авторы выражают благодарность Янушкевичу Казимиру Иосифовичу (канд. физ.-мат. наук, ИФТТПНАНБ) за помощь при проведении рентгеноструктурного анализа экспериментальных образцов.

Список литературы

1. **Shimada T., Sugai T., Ohno Y.,** et al. Double-wall carbon nanotube field-effect transistors: Ambipolar transport characteristics // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, N. 13. P. 2412–2414.

2. Javey A., Kim H., Brink M. et al. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates // Nat. Mater. 2002. Vol. 1, N. 4. P. 241–246.

3. Li J., Zhang Q., Yang D., Tian J. Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method // Carbon 2004. Vol. 42, N. 11. P. 2263–2267.

4. **Peng H. B., Ristroph T. G., Schurmann G. M.,** et al. Patterned growth of single-walled carbon nanotube arrays from a vapor-deposited Fe catalyst // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, N. 20. P. 4238–4240.

5. Javey A., Tu R., Farmer D., et al. High performance nanotube n-FETs with chemically doped contacts // Nano Lett. 2005. Vol. 5, N. 2. P. 345–348.

6. **Masuda H., Yasui K., Nishio K.** Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask // Adv. Mater. 2000. Vol. 2, N. 1. P. 1031–1033.

7. Jani Abdul Mutalib Md, Losic D., Voelcker N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications // Progress in Materials Science 2013. Vol. 58, N. 1. P. 636–704.

8. Vorobyova A. I., Outkina E. A. Study of pillar micro structure formation with anodic oxides // Thin Solid Films 1998. Vol. 324, N. (1–2). P. 1–10.

9. Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method // Chem. Mater. 1998. Vol. 10, N. 1. P. 260–267.

10. Altalhi T., Ginic-Markovic M., Han N., et al. Synthesis of carbon nanotube (CNT) composite membranes // Membranes 2011. Vol. 1. P. 37–47.

11. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks // Progress in Materials Science 2007. Vol. 52, N. 7. P. 465–539.

12. Jeong S.-H., Hwang H. Y., Hwang S.-K., Lee K.-H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nanotemplate // Carbon 2004. Vol. 42, N. 10. P. 2073–2080.

13. Yen J.-H., Leu I.-C., Wu M. T., et al. Preparation of Ni nanodot and nanowire arrays using porous alumina on silicon as a template without a conductive interlayer // Electro. Chem. Sol-id-State Lett. 2004. Vol. 7, N. H29. P. 61–63.

14. Chen Y., Meng F., Li M., Liu J. Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 140, N. 4. P. 396–401.

15. Xu T. T., Fisher F. T., Brinson L. C., Ruoff R. S. Bone-shaped nanomaterials for nanocomposite applications // Nano Lett. 2003. Vol. 3, N. 8. P. 1135–1139.

16. **Yanagishita T., Sasaki M., Nishio K., Masuda H.** Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina template // Adv. Mate. 2004. Vol. 16, N. 5. P. 429–432.

17. Jeong S. H., Hwang H. Y., Hwang S. K., Lee K. H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template // Carbon 2004. Vol. 42, N. 10. P. 2073–2080.

18. Jung H. Y., Kim J., Hahn J., Suh J. S. Well-ordered semiconducting linearly joined carbon nanotube devices at room temperature // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 402, N. (4–6). P. 535–538.

19. Chen P. L., Chang J. K., Kuo C. T., Pan F. M. Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD // Diamond Related Materials 2004. Vol. 3, N. (11–12). P. 1949–1953.

20. Kim M. J., Lee T. Y., Choi J. H., et al. Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate // Diamond Related Materials 2003. Vol. 12, N. (3–7). P. 870–873. 21. Lee J. S., Suh J. S. Uniform field emission from aligned

21. Lee J. S., Suh J. S. Uniform field emission from aligned carbon nanotubes prepared by CO disproportionation // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, N. 12. P. 7519–7522.

22. Yen J. H., Leu I. C., Wu M. T., et al. Density control for carbon nanotube arrays synthesized by ICP-CVD using AAO/Si as a nanotemplate // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. Vol. 7, N. 8. P. H29–H31.

23. Басаев А. С., Шулицкий Б. Г., Воробьева А. И. и др. Нанокомпозитный углеродный материал с упорядоченной структурой, синтезированный с использованием пористого оксида алюминия // Российские нанотехнологии 2011. Т. 6, № 3-4. С. 8-15.

24. Chen H., Roy A., Baek Jong-Beom., et al. Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications // Materials Science and Engineering R 2010. Vol. 70, N. 7. P. 63–91.

25. Maschmann M. R., Franklin A. D., Sands T. D., Fisher T. S. Optimization of carbon nanotube synthesis from porous anodic Al–Fe–Al templates // Carbon 2007. Vol. 45, N. 11. P. 2290–2296.

26. Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A. C., et al. Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95, N. 036101. P. 1–4.

27. Maschmann M. R., Franklin A. D., Amama P. B., et al. Vertical single- and double-walled carbon nanotubes grown from modified porous anodic alumina templates // Nanotechnology 2006. Vol. 17, N. 15. P. 3925–3929.

28. Zuidema J., Ruan X., Fisher T. S. Optical properties of ordered carbon nanotube arrays grown in porous anodic alu-

mina templates // Optics Express 2013. Vol. 21, N. 19. P. 22053-22062.

29. Воробьева А. И., Уткина Е. А. Формирование пористого оксида алюминия с упорядоченной структурой // Микроэлектроника 2005. Т. 34. № 2. С. 125—134.

30. Vorobyeva A. I., Utkina E. A., Komar O. M. Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template // Thin Solid Films 2013. Vol. 548, N. 12. P. 109–117.

31. Vorobjova A., Prudnikova A., Shaman Y., et al. Specific features of the carbon nanotubes nucleation and growth in the porous alumina membrane // Advances in Materials Science and Applications 2014. Vol. 3, N. 2. P. 46–52.

32. Воробьева А. И., Комар О. М., Прищепа С. Л., Уткина Е. А. Формирование и свойства никелевых наностолбиков в пористом оксиде алюминия // Нано- и микросистемная техника. 2014. Т. 1. № 1. С. 15—20.

33. Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // Science 2004. Vol. 306, N. 11. P. 1362–1364.

34. Hornyak G. L., Grigorian L., Dillon A. C., et al. A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes // J. Phys. Chem. 2002. Vol. B 106. P. 2821–2825.

35. Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers // Nature 1998. Vol. 395, N. 6705. P. 878–881.

36. **Pan H., Liu B., Yi J.,** et al. Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties // J. Phys. Chem. B 2005. Vol. 109, N. 8. P. 3094–3098.

37. Martin C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // Science 1994. Vol. 266, N. 5193. P. 1961–1966.

38. Yin A., Li J., Jian W., et al. Fabrication of highly ordered metallic nano wire arrays by electrodeposition // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 9, N. 7. P. 1039–1041.

39. **Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А.** Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии 2004. Т. 73. № 9. С. 974—998.

40. **Pan X., Fan Z., Chen W.,** et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles // Nature Materials 2007. Vol. 6, N. 7. P. 507–511.

41. **Maschmann M. R., Amam P. B., Goyal A.,** et al. Freestanding vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD // Carbon 2006. Vol. 44, N. 4. P. 2758–2763.

A. I. Vorobjova, vorobiova@bsuir.by, Ph. D., Leading Researcher, B. G. Shulitski, Senior Research,
 V. A. Labunov, Professor, I. A. Kashko, Researcher, Associate, K. V. Girel, Junior Research
 Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

Carbon Nanotube Arrays Synthesized in Thin-Films of Porous Aluminum Oxide

The topic of the article is vertical aligned carbon nanotubes (CNT) synthesized with the use of thin porous anodic aluminum (PAA) oxide films. The initial thin-film structure consisted of Ti electrode layer and basic Al layer, deposited on a Si substrate. The Al layer was anodized to create a vertically oriented pore structure. CNTs were synthesized by a high-temperature chemical vapor deposition. The catalyst of NPs of Ni with dimensions of 15 ± 5 nm was formed using electrochemical deposition on an alternating current. One CNT with diameter of 15 ± 5 nm was formed within the etch pore of PAA with the pore diameter of 70 ± 5 nm. Length of the CNT exceeded one micron and the distance between CNT was 110 ± 5 nm. The resulting structure can be used for development of the vertically oriented CNT-based electronic products and sensors.

Keywords: carbon nanotubes, thin porous aluminum oxide, nanosized particles, electrochemical processes

Introduction

The publications about the electronic devices on carbon nanotubes (CNT) consider CNT oriented horizontally (parallel to the base) [1–5]. For microelectronic devices with a high packing density it is better to use a vertically oriented CNT (perpendicular to the substrate). One method of their synthesis is the use of a nanoporous template, for example, a thin porous anodic aluminum oxide (PAAO) [6-8]. The particular attention should be paid to the biosensors with electrodes based on CNT-composites. They often use immobilized, i.e. fixed protein macromolecules that serve as catalysts in living organisms. The "immobility" is achieved by binding of the enzyme with a carrier, for example, by inclusion of the enzymes in the CNT film or by covalent attachment of them to the surface of the nanotube. However, a large difference in the sizes of the molecules (proteins, DNA, cells, enzymes) and electrodes of the conventional biosensor increases the signal/noise ratio and decreases the sensitivity. If the electrode is made as a vertically oriented CNT or its array, these problems arc minimized. It will be possible to individually address the individual nanolectrodes of large microarrays.

PAAO-templates are used for synthesis of the vertically-oriented, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) [9–13] and MWCNT devices [14], having a diameter equal to the diameter of the PAAO pores (usually 50...100 nm) [15, 16]. These methods use a catalyst electrochemically deposited on the bottom of PAAO pores [9-14, 16], or deposition of carbon is carried out on the pores' walls without a metal catalyst [15, 17, 18]. The synthesis of MWNT using catalysts, Co [19–21] and Ni [20–22] is reported. The technologies provide control of length and diameter of the tubes by varying of the topological parameters of PAAO [23, 24]. However, MWNTs synthesized in an oxide are typically structurally different from the usual, contain a large number of defects in the graphene layers, as they have a different growth mechanism.

It is believed, that the formation of the single-walled carbon nanotubes (SWNT) and MWCNT of small diameter using above named templates and catalysts is difficult task because of the very high activation energy, particularly, in the synthesis by the chemical vapor deposition (CVD) [25, 26]. The origin of CNT needs the catalyst particles of much smaller size (about several nanometers). Such particles are difficult to obtain by conventional metal deposition techniques in each pore of a template (by electrochemical or vacuum).

One of the ways to create a vertically oriented SWCNT in a thin PAAO film is observed in a series of works (Matthew R. Maschmann, Aaron D. Franklin) $[25-27]^1$. A thin PAAO on a silicon substrate is used, in which the metal catalyst film (Fe) with the thickness of 2...10 nm is embedded in (fig. 1). CNT synthesis is carried out by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Only one SWCNT or double-layer CNT arise in each of the catalytically active pore. But only 10 % of the pores form a CNT of the generally considered thin film composition [25], in other words they are catalytically active. Furthermore, at anodizing

of the bottom aluminum film (fig. 1, a) under the layer of Fe, which thickness is more than 10 nm, the dissolution of iron film in the structure of Al/Fe/Al and flaking of alumina formed from an upper aluminum film occur.

The reproducible manufacturing of solid nanothin Fc layer on a fairly coarse-grained aluminum films (deposited by electron beam evaporation) is also ambiguous. In the optimized structures (Fe film thickness of 0,5...2,0 nm) according to the authors of this idea, you can get a higher percentage of filling.

In the present article, we consider obtaining of the array of vertically aligned MWCNTs on catalyst nanoparticles (NPs) embedded in the pores of the thin film PAAO pattern. The initial structure consists of the Ti electrode layer and Al base layer, deposited on the Si substrate. A thin porous aluminum oxide with an ordered pore structure is formed from Al film. Catalyst nanoparticles with dimensions of 15 ± 5 nm are made by electrochemical deposition of Ni by alternating current (ac-deposition). CNT are synthesized on catalyst nanoparticles by a high-temperature chemical vapor deposition (CVD-proccss).

Fig. 1 shows the two options for creating of a vertically oriented CNT in the thin film PAAO — on works [25-27] — option 1 and the proposed option 2.

CNT arrays differ from previously reported [25–28], by means of they have a potential specific gravity of 128 CNT/ μ m², the diameter of 15 ± 5 nm with the intervals of CNT 110 ± 5 nm. The lower and upper contacts to the array may be fabricated by electrochemical and vacuum deposition of metals. The length of the nanotube can be controlled by changing of the height of PAAO within ± 20 nm. The resulting structure may be the basic unit of a vertically oriented CNT electronics and CNT sensors.

Experimental procedure

The arrays of vertically oriented MWNTs were formed using thin PAAO as a template by high-temperature chemical vapor deposition of hydrocarbons from the vapor phase (CVD-process).

Since the synthesis of MWNTs arrays is carried out at 1173 K, the electrode system must be sufficiently heat-resistant. Therefore, Ti thin films were used to form the lower electrode [23].

The experimental samples represent two-layer thinfilm compositions (Ti—Al): Ti film with the thickness of 300...500 nm is used to form the lower electrode and the aluminum film with the thickness of 2000...3000 nm is used to form a porous matrix by anodic oxidation.

The polycrystalline films of Al and Ti were deposited on the silicon substrates (diameter of 76 mm) by the electron beam sputtering in a single vacuum cycle on 01NE-7-004 (Oratorio-9). The vacuum in Ti spraying was 5.0×10^{-4} Pa, the substrate temperature — 573 K,

¹ Birck Nanotechnology Center, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN47907, USA.

the deposition rate $-(2,0 \pm 0,2)$ nm/s. Al films were precipitated from the A-995 target (0,005 % impurities) in the vacuum of $1,4 \times 10^{-4}$ Pa at 423 K at the deposition rate of (5,0 ± 0,5) nm/s. The thickness and deposition rate of the films were controlled by quartz sensor.

Porous anodization of the aluminum layer was performed in two stages [29] in the 4 % aqueous solution of oxalic acid in the potentiostatic mode at the voltage of 40 V and the electrolyte's temperature of 287 K. The anodizing was terminated after the through anodization of the electrolyte film Al and achieving of Ti film. The resulting matrix had the height of PAAO – $1,3 \pm 0,05 \mu$ m, pore diameter of $45 \pm 5 n$ m, matrix pitch of $105 \pm 5 n$ m. After the thinning of the barrier layer, as described in [30], the pore diameter increased to $70 \pm 5 n$ m.

Catalyst's nanoparticles (Ni) with the dimensions of 15 ± 5 nm were formed using AC-electrochemical deposition of the electrolyte (g/l): NiSO₄ · 7H₂O (140) + + NiCl₂ · 6H₂O (30) + H₃BO₃ (25) + Na₂SO₄ (60). The temperature of electrolyte was 293 K, pH = 5,2. The process was conducted in the two-electrode cell with the graphite counterclectrode. The various techniques of the deposition were investigated to determine the optimum parameters: the frequency - 180 Hz, the voltage - 3 V, the current density - 10 mA/cm², the length - 1...3 min.

Managing of anodization and electrochemical deposition settings was carried out using a potentiostat P-5827 and developed the laboratory installation GZ-123 based on the low-frequency signal generator, respectively.

CNT synthesis was performed by CVD method by high-temperature pyrolysis of liquid hydrocarbon decane $[C_{10}N_{22}]$ under atmospheric pressure with the use of Ar/NH₃ as the gas carrier. The ammonia was added to enhance the catalytic activity of the Ni nanoparticles. The PAAO samples with the clusters of nickel were placed in a tubular reactor made of quartz of the equipment created for this purpose. The temperature in the reaction zone was 1173 K, the argon flow rate — 100 cm³ · min⁻¹, the flow rate of NH₃ — 10 cm³ · min⁻¹. The synthesis time was 1...10 min, and the cooling rate was determined by the natural cooling of the heated device.

More detailed sample preparation is described in [23, 31].

The morphology of surface and cross chipping of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM — Philips XL 30 S FEG and Hitachi S-4800), transmission electron microscopy (TEM — Philips CM-30), Raman spectroscopy (RS — 3D scanning laser, confocal Raman microscope-spectrometer) with the wavelength of 473 nm and 100^{x} magnification. The crystalline structure of Ni nanoparticles was investigated by X-ray analysis using modified diffractometer DRON-3M with Cu-K_{α} radiation ($\lambda = 0,154242$ nm), as in [32].

Results and discussion

Results of ac-deposition of Ni in PAJO are shown in fig. 2. It is believed that the alumina, surrounding the catalyst nanoparticles, prevents their aggregation, promoting preservation of their catalytic activity at CNT synthesis [24, 31, 33–35].

It is seen that the deposition of Ni on alternating current occurs discretely in the form of small particles (clusters) having the diameter of about 10...20 nm on the entire length of the pores. That is, the deposition does not start from the bottom of the pores as at the deposition on a constant current, but along the walls from the bottom to the surface (light spots in fig. 2, b). It is possible, this is caused by processing of the inner surface of the pores in the 4 % aqueous solution of H₃PO₄ during expansion of the pores' diameter (the procedure of thinning of the barrier layer) and/or exposure of the sample before precipitation in the nickel plating solution for 2...3 min. The expansion of the pores' diameter is necessary to improve the transport of polyatomic hydrocarbon molecules in the synthesis of CNT, although the thinning of the barrier layer during the *ac*-deposition is not necessary.

Ni clusters grow with increasing of the deposition rate, taking the form of rods and gradually filling a pore.

The crystalline structure of Ni nanoparticles in Al_2O_3 was studied by X-ray analysis. The typical XRD spectrum of Ni nanoparticles in PJJJO is shown in fig. 3. The form of the above given spectrum with the narrow peaks suggests that the deposit has a crystalline structure. Emerging Ni crystallites have a face-centered cubic structure of the fcc-type (face-centered cubic) with the main crystallographic direction [111]. Ni phases with orientations of (111), (200) and (220) are typical lor electrochemically deposited Ni nanowires [36]. The Al_2O_3 matrix is X-ray amorphous (broad peak at $2\theta = 25,89^\circ$) and does not contribute significantly in to the diffraction spectra.

Processing of XRD data using Debye-Scherrer equation allowed us to determine the average size of Ni (111) crystallites, which ranges from 15,6 to 23,8 nm.

Results of CVD synthesis of MWCNTs in PAAO pores arc shown in figs. 4, 5. It is seen, that a single CNT with the diameter of 10...25 nm is formed in an every pore. The length of CNT is greater than one micrometer. Despite this length (the aspect ratio is greater than 50), CNT and small bundles of CNT maintain a vertical orientation or take the form of the vertically oriented loops.

Several horizontally oriented CNT are observed on PAAO chips (fig. 5, a, c (circles)). The chips arc received by splintering (destruction) of a sample, resulting in the separation of CNTs from their places of or-

igin in the pores. Therefore, the identification of places of origin of the CNTs within the pores by the transverse chipping is difficult.

According to observations, only one CNT is formed in every pore despite the fact that there is a plurality of nearly identical Ni particles. This is due to the restriction of the supply of gaseous carbon deep into a pore, relatively to high activation energy for the nucleation of CNT and the size parameters of Ni particles [28]. Significantly, that most of CNTs occur on Ni (111) nanoparticles, which are situated in the depth of a pore, but not on the surface. Apparently, the conditions necessary for emergence of a nanotube are created just here. In works [37–40] it is noted, that every pore can be regarded as a microminiature chemical reactor, where the polyatomic molecules move. The approach involves preferential concentration of the reactants and a catalyst in a limited volume with their isolation from the external environment.

After formation of the nucleus, the CNT's grow continues vertically to the surface of PAAO to the place of unlimited delivery of carbon mixture. The confirmation of vertical growth are photographs of the surface and chips of the experimental samples.

Creation of the CNT-bundles also complicates determination of the location of the nucleus in a pore (place of origin) of individual CNTs. Therefore, the quantitative determination of the CNT density, growing from PAAO pores was held on the photographs of a surface (see fig. 4). The estimates indicate that approximately 70 % of pores (90 of CNT/ μ m²) generate CNTs for a given film structure, and only one CNTs appears in each of the catalytically active pore.

According to preliminary data, the specific density of CNT and CNT length depend on the regularity of PAAO, parameters of *ac*-deposition of Ni and mode of CNTs synthesis. The research are being continued along the correlation between the specific density of CNT and the conditions of formation of a nanocomposite with various metal catalysts (Ni + Fe, Fe, Co).

The images of the separate MWCNTs for two different samples are shown in fig. 6 (a — on a glass-ceramics substrate, b — on a silicon substrate).

Optimization of the anodizing process of an Al film (diameter and regularity of the pores), parameters of Ni *ac*-deposition (crystallites' size) and CNT synthesis conditions (temperature and duration), will presumably increase the specific density of the CNTs to 128 CNT/ μ m² (90 % of pore filling). The most of CNTs on the surface of PAAO are vertically oriented, but it is assumed that the degree of alignment of CNTs will be better at applying of the negative potential to the base at the PECVD synthesis [41].

The samples were studied by the Raman spectroscopy to study the structure of the nanotubes. Fig. 7 shows a typical Raman spectrum of MWCNTs synthesized in PAAO.

The Raman studies have shown that the spectrum contains a band at 1618 cm⁻¹ (*G* band), corresponding to the double degenerated bending vibrations of the element of the graphene structure and the band at 1361 cm⁻¹ (*D* band), corresponding to the vibration states of the structural defects of the hexagonal lattice near the boundaries of the carbon crystallites. The intensity ratio I_G/I_D is the primary measure for the CNT quality, and is equal to about 2, indicating a relatively high quality of a nanotubc. Increasing intensity of the band D can be associated with a large number of short nanotubes, in which the edge effects are manifested most significantly.

Conclusion

The thin film PAAO pattern with the localized Ni (111) catalyst nanoparticles, embedded into the pores by means of *ac*-deposition was firstly used for synthesis of the vertically aligned CNTs. TEM and Raman spectroscopy show that the high quality MWNTs with small diameter of 10...25 nm become synthesized. SEM analysis shows that only one CNT starts to grow from a Ni nanoparticle and comes to the surface of PAAO from every pore, starting from the place of origin. The structure comprises a conductive Ti layer under the PAAO, which may serve as the contact electrode during the subsequent formation of metals' nanopillars to form the electrical contact to the lower surface of the CNT. A simple and flexible reproducible method of the local manufacturing of the array of vertically arranged CNTs in a thin porous aluminum oxide on various bases. The subsequent adaptation of manufacturing operations and optimization of the structure will allow to obtain the electronic devices based on CNTs with the high-density packing and the sensor devices based on CNTs.

The work was performed in the framework of the Stale Scientific and Technical Program "Interdisciplinary scientific research and new emerging technologies as the basis for the sustainable innovation development" (convergence) of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

The authors express thanks to Mr. K. I. Yanushkevich (PhD, Institute of Solid State Physics and Semiconductors, the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus) for help with the studies of the structural properties of the experimental samples.

References

1. Shimada T., Sugai T., Ohno Y., et al. Double-wall carbon nanotube field-effect transistors: Ambi polar transport characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 2004, vol. 84, no. 13, pp. 2412–2414.

2. Javey A., Kim H., Brink M., et al. High-k dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates, *Nat. Mater*, 2002, vol. 1, no. 4, pp. 241–246.

3. Li J., Zhang Q., Yang D., Tian J. Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 11, pp. 2263–2267.

4. **Peng H. B., Ristroph T. G., Schurmann G. M.,** et al. Patterned growth of single-walled carbon nanotube arrays from a vapor-deposited Fe catalyst, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, no. 20, pp. 4238–4240.

5. Javey A., Tu R., Farmer D., et al. High performance nanotube n-FETs with chemically doped contacts, *Nano Lett*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 345–348.

6. Masuda H., Yasui K., Nishio K. Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask, *Adv. Mater*, 2000, vol. 2, no. 1, pp. 1031–1033.

7. Jani Abdul Mutalib Md, Losic D., Voelcker N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications, *Progress in Materials Science*. 2013, vol. 58, no. 1, pp. 636–704.

8. Vorobyova A. I., Outkina E. A. Study of pillar microstructure formation with anodic oxides, *Thin Solid Films*, 1998, vol. 324, no. (1–2), pp. 1–10.

9. Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nano fibers using a template method, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 1, pp. 260–267.

10. Altalhi T., Ginic-Markovic M., Han N., et al. Synthesis of carbon nanotube (CNT) composite membranes, *Membranes*, 2011, vol. 1, pp. 37–47.

11. Lei Y., Cai W., Wilde G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks, *Progress in Materials Science*, 2007, vol. 52, no. 7, pp. 465–539.

12. Jeong S.-H., Hwang H. Y., Hwang S.-K., Lee K.-H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nanotemplate, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 10, pp. 2073–2080.

13. Yen J.-H., Leu I.-C., Wu M. T., et al. Preparation of Ni nanodot and nanowire arrays using porous alumina on silicon as a template without a conductive interlayer, *Electro. Chem. Solid-State Lett*, 2004, vol. 7, no. H29, pp. 61–63.

14. Chen Y., Meng F., Li M., Liu J. Novel capacitive sensor: Fabrication from carbon nanotube arrays and sensing property characterization, *Sensors and Actuators B*, 2009, vol. 140, no. 4, pp. 396–401.

15. Xu T. T., Fisher F. T., Brinson L. C., Ruoff R. S. Boneshaped nanomaterials for nanocomposite applications, *Nano Lett*, 2003, vol. 3, no. 8, pp. 1135–1139.

16. Yanagishita T., Sasaki M., Nishio K., Masuda H. Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina template, *Adv. Mate*, 2004, vol. 16, no. 5, pp. 429–432.

17. Jeong S. H., Hwang H. Y., Hwang S. K., Lee K. H. Carbon nanotubes based on anodic aluminum oxide nano-template, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 10, p. 2073–2080.

18. Jung H. Y., Kim J., Hahn J., Suh J. S. Well-ordered semiconducting linearly joined carbon nanotube devices at room temperature, *Chem. Phys. Lett*, 2005, vol. 402, no. (4–6), pp. 535–538.

19. Chen P. L., Chang J. K., Kuo C. T., Pan F. M. Anodic aluminum oxide template assisted growth of vertically aligned carbon nanotube arrays by ECR-CVD, *Diamond Related Materials*, 2004, vol. 3, no. (11–12), pp. 1949–1953.

20. Kim M. J., Lee T. Y., Choi J. H., et al. Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate, *Diamond Related Materials*, 2003, vol. 12, no. (3–7), pp. 870–873.

21. Lee J. S., Suh J. S. Uniform field emission from aligned carbon nanotubes prepared by CO disproportionation, *J. Appl. Phys*, 2002, vol. 92, no. 12, pp. 7519–7522.

22. Yen J. H., Leu I. C., Wu M. T., et al. Density control for carbon nanotube arrays synthesized by ICP-CVD using AAO/Si

as a nanotemplate, *Electrochem. Solid-State Lett*, 2004, vol. 7, no. 8, pp. H29–H31.

23. **Basaev A. C., Shulitskii B. G., Vorobjova A. I.** et al. Nanokompozitnyi uglerodnyr material s uporyadochennoi strukturoi, sintezirovannyi s isporzovaniem poristogo oksida aluminiya, *Rossiiskie Nanotekhnologii*, 2011, vol. 6, no. 3–4, pp. 8–15.

24. Chen H., Roy A., Baek Jong-Beom., et al. Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications, *Materials Science and Engineering R*, 2010, vol. 70, no. 7, pp. 63–91.

25. Maschmann M. R., Franklin A. D., Sands T. D., Fisher T. S. Optimization of carbon nanotube synthesis from porous anodic Al–Fe–Al templates, *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 11, pp. 2290–2296.

26. Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A. C., et al. Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth, *Phys. Rev. Lett*, 2005, vol. 95, no. 036101, pp. 1–4.

27. Maschmann M. R., Franklin A. D., Amama P. B., et al. Vertical single- and double-walled carbon nanotubes grown from modified porous anodic alumina templates, *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no. 15, pp. 3925–3929.

28. Zuidema J., Ruan X., Fisher T. S. Optical properties of ordered carbon nanotube arrays grown in porous anodic alumina templates, *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 19, pp. 22053–22062.

29. Vorobjova A. I., Utkina E. A. Formirovanie poristogo oksida aluminiya s uporyadochennoi strukturoi, *Mikroelektromka*, 2005, vol. 34, no. 2, pp. 125–134.

30. Vorobyeva A. I., Utkina E. A., Komar O. M. Study of metal pillar nanostructure formation with thin porous alumina template, *Thin Solid Films*, 2013, vol. 548, no. 12, pp. 109–117.

31. Vorobjova A., Prudnikova A., Shaman Y., et al. Specific features of the carbon nanotubes nucleation and growth in the porous alumina membrane, *Advances in Materials Science and Applications*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 46–52.

32. Vorobjova A. I., Komar O. M., Prischepa S. L., Utkina E. A. Formirovanie i svoistva nikelevych nanostolbikov v poristom okside aluminiya, *Nano- i mikrosistemnaya Tekhnika*, 2014, vol. 1, no, 1, pp. 15–20.

33. Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science*, 2004, vol. 306, no. 11, pp. 1362–1364.

34. Hornyak G. L., Grigorian L., Dillon A. C., et al. A temperature window for chemical vapor decomposition growth of single-wall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. B 106, pp. 2821–2825.

35. Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers, *Nature*, 1998, vol. 395, no. 6705, pp. 878–881.

36. **Pan H., Liu B., Yi J.,** et al. Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, no. 8, pp. 3094–3098.

37. Martin C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach, *Science*, 1994, vol. 266, no. 5193, pp. 1961–1966.

38. Yin A., Li J., Jian W., et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 9, no. 7, pp. 1039–1041.

39. Tret'yakov Yu. D., Lukashin A. V., Eliseev A. A. Sintez funkcional'nych nanokompozitov na osnove tverdofaznych nanoreaktorov, *Uspechi khimii*, 2004, vol. 73, no. 9, pp. 974–998.

40. **Pan X., Fan Z., Chen W.,** et al. Enhanced ethanol productionmside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 7, pp. 507–511.

41. Maschmann M. R., Amam P. B., Goyal A., et al. Freestanding vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD, *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 4, pp. 2758–2763.

Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 621.38

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

ЭФФЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ НАНОИОНИКИ

Поступила в редакцию 23.07.2015

В рамках структурно-динамического подхода наноионики для наноструктур на основе твердых электролитов дано определение однородного эффективного поля F_{eff}^{j} кристаллографической плоскости X^{j} . Выполнено моделирование ионтранспортных процессов через потенциальные барьеры в слабых электростатических полях, создаваемых однороднонепрерывным (поле Гаусса, F_{G}^{j}) и дискретно-случайным (поле F_{dis}^{j}) распределениями по X^{j} зарядов, индуцированных внешним воздействием. Показано, что в полях F_{G}^{j} и F_{dis}^{j} суммы полевых добавок к высотам потенциальных барьеров определяют изменение средних частот перескоков подвижных ионов и имеют близкие по порядку значения. Для определения однородного эффективного поля F_{eff}^{j} , обеспечивающего такую же кинетику движения ионов, как более реальное неоднородное поле F_{dis}^{j} , вычислены поправочные коэффициенты-множители к полевым добавкам в поле F_{G}^{j} . Выполнены оценки главного порядка погрешности и выявлены размерные факторы, определяющие возможность использования F_{G}^{j} , а не F_{dis}^{j} , при расчетах транспортных свойств наноструктур.

Ключевые слова: наноионика, твердые электролиты, компьютерное моделирование, структурно-динамический подход наноионики, эффективное электростатическое поле

Введение

Для моделирования динамического поведения твердотельных наносистем с быстрым ионным транспортом (БИТ) и развития наноионики [1—4] нами предложен структурно-динамический подход (СДП) [5—8]). Подход включает слоевую атомную модель наноструктуры, состоящую из параллельных кристаллографических плоскостей $\{X^{j}\}$ твердого электролита (ТЭ), метод "скрытых" переменных и физико-математический формализм, который оперирует скрытыми переменными.

Система дифференциальных уравнений СДП не содержит производных по пространственным координатам и позволяет описывать в 1D-геометрии ион-транспортные и диэлектрик-поляризационные процессы, протекающие при малых отклонениях от равновесия в модельных ТЭ-наноструктурах. Рассматриваемые процессы складываются из термически активированных перескоков ионов подвижного сорта между минимумами кристаллического потенциального рельефа ТЭ и токов смещения Максвелла на потенциальных барьерах. Эти процессы связывает дальнодействующее кулоновское взаимодействие, поэтому в наносистемах с БИТ наблюдаются коллективные явления: формирование и релаксация ионного пространственного заряда, накопление энергии в области поляризуемых гетеропереходов ТЭ/электронный проводник, импеданс Варбурга [8], универсальный динамический отклик [7, 9] и др.

СДП использует понятие "эффективное электростатическое поле" F_{eff}^{j} [7], хотя в работах [5—8] отсутствует определение F_{eff}^{j} . В качестве приближения F_{eff}^{j} в уравнениях СДП используется формула Гаусса для напряженности поля F_G^j , создаваемого плоскостью X^j с однородно-непрерывным распределением заряда:

$$F_G^j = \delta^j / 2\varepsilon_0 \varepsilon, \qquad (1)$$

где j — индекс плоскости; δ^{j} поверхностная плотность на X^{j} избыточного заряда, индуцированного внешним воздействием; $\varepsilon_{0} = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi \cdot \text{м}^{-1}$; ε — относительная диэлектрическая проницаемость.

В реальности индуцированные слабым внешним воздействием избыточные заряды распределены на плоскостях X^{j} дискретно-случайно (неоднородное поле F_{dis}^{j}), а не однородно-непре-

рывно (однородное поле F_G^J). В слабых полях (~10³ В·см⁻¹ и меньше), например, как в методе импедансной спектроскопии, имеет место неравенство

$$r_m \gg \Delta,$$
 (2)

где r_m — среднее расстояние между избыточными зарядами на плоскости X^i ; Δ — расстояние между соседними плоскостями X^k и X^{k+1} из набора $\{X^j\}$.

В макроскопической теории погрешность расчетов по формуле (1) обычно считают малой, если для дискретных зарядов на плоскости справедливо условие

$$r_m \ll R, \tag{3}$$

где *R* — расстояние от плоскости до точки наблюдения поля.

Согласно [10] макроскопическая электростатика "оперирует физическими величинами, усредненными по "физически бесконечно малым" элементам объема, не интересуясь микроскопическими колебаниями этих величин, связанными с молекулярным строением вещества".

Если рассматривать применение СДП в условиях (2) [5—8], отличающихся от условий (3) знаком неравенства, как кажущееся противоречие (парадокс), а не как признак неадекватности подхода для описания процессов в наноструктурах, то нужно раскрыть основы корректности применения приближения (1) в СДП, т. е. на наномасштабе.

Развитие теории СДП важно для понимания, прогнозирования и управления динамическими свойствами и характеристиками наносистем с БИТ, которые являются базовыми элементами перспективных для информационно-компьютерной инду-



Рис. 1. Основные научные проблемы, которые сдерживают разработки в области наноионных приборов

Fig. 1. Basic scientific problems, which hinder R & D in the field of nanoionic devices

стрии матричных устройств с высокой плотностью наноионных приборов [1, 11]. К таким приборам относятся: ячейки памяти с программируемой металлизацией ТЭ [11]; суперконденсаторы микронных размеров с рекордно высокими плотностями энергии и заряда [2, 12]; полевые транзисторы с затвором на основе ТЭ [13, 14]; сенсоры и мемристоры [15]. Матричные наноионные устройства и приборы необходимы для развития ряда критических технологий [13, 16]. На рис. 1 представлена последовательность проблем, которые сдерживают разработки наноионных приборов для новой компонентной базы наноэлектроники и микросистемной техники, радиационно-стойкой и космической электроники.

В настоящей работе дано содержательное определение "эффективного электростатического поля" $F_{\rm eff}^{j}$, которое учитывает дискретно-случайный, а не однородно-непрерывный характер распределения индуцированного слабым внешним воздействием избыточного заряда по кристаллографической плоскости X^{j} , а также получены численные оценки корректности применения приближения (1) в СДП.

1. Определение однородного эффективного поля кристаллографической плоскости. Модель для расчета поправочных коэффициентов к полю Гаусса

На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлена слоевая модель наноструктуры, где каждый слой ограничен плоскостями X^{j} , содержащими кристаллографические позиции (минимумы потенциального рельефа), по которым подвижные ионы перескакивают через потенциальные барьеры. Направленное движение ионов при внешнем воздействии происходит вдоль поля по координатной оси x, перпендикулярной плоскостям $\{X^{j}\}$. Направление x совпадает с направлением ID-туннелей БИТ. Такие туннели характерны для ТЭ — передовых суперионных проводников (ПСИП), кристаллическая структура которых близка к оптимальной для БИТ [2— 4]. Между соседними плоскостями X^{j} и X^{j+1} , отстоящими друг от друга на расстоянии Δ (в α -AgI $\Delta \approx 0,15$ нм [7]), ионы перескакивают через потенциальные барьеры, в общем случае разной высоты η . Плоскости X^{j} являются электронейтральными при отсутствии внешнего воздействия на наноструктуру.

Рассмотрим ансамбль A ионов, которые могут перескакивать с плоскости X^0 на ближайшую плоскость X^1 . Пусть индекс $a = 1, 2, ..., n_A$ нумерует A-ионы и соответствующие потенциальные барьеры. Полагаем, что индуцированные внешним воздействием избыточные заряды находятся на плоскостях $\{X^j\}$ с $j \ge 1$, а плоскость X^0 всегда является электронейтральной. В поле (1) $F_G^j \ne 0$ $(j \ge 1)$ A-ионы преодолевают барьеры высотой $\eta + \Omega_G^j$, где полевая добавка к высоте барьера Ω_G^j зависит от значения δ^j и не зависит от индексов aи j.

В поле $F_{dis}^{j} \neq 0$ $(j \ge 1)$, созданном дискретнослучайным распределением точечных зарядов по X^{j} со средней плотностью $\delta_{m}^{j} = \delta^{j}$, все полевые добавки Ω_{dis}^{ja} зависят от индексов *a* и *j*. Поля F_{G}^{j} и F_{dis}^{j} будем называть слабыми, если $\Omega_{G}^{j}/2 \ll k_{\rm B}T$ и $\Omega_{dis}^{ja}/2 \ll k_{\rm B}T$. Слабые поля возникают в образцах проводников при измерениях электрофизических величин.

Эффективное поле F_{eff}^{j} плоскости X^{j} определим через коррекцию полевой добавки Ω_{G}^{j} поля Гаусса F_{G}^{j} (1). Коррекция дает новую полевую добавку, которая обеспечивает такое же изменение средней вероятности перескоков $X^{0} \rightarrow X^{1}$ *А*-ионов, как и поле F_{dis}^{j} , которое создается дискретно-случайным распределением избыточных точечных зарядов по X^{j} ($j \ge 1$) со средней плотностью $\delta_{m}^{j} = \delta^{j}$. Для определения главного порядка погрешности применения (1) в СДП необходимо найти коэффициенты-множители *K* к полевым добавкам Ω_{G}^{j} , зависящим от ε . Для практики важны ТЭ с высокими значениями ионной проводимости σ , такие как ПСИП. Сведения о значениях ε в ПСИП в диапазоне частот 1...10⁸ Гц в литературе фактически отсутствуют. Это связано с трудностью интерпретации данных импедансной спектроскопии для веществ с большими значениями є и с. В ТЭ-ПСИП с преимущественно ионным типом химической связи кристаллический потенциальный рельеф определяет высокие значения є (~50...600 [17, 18]) и с. Значение с ограничивают наиболее высокие потенциальные барьеры в туннелях БИТ. Основной вклад в є вносят ионы подвижного сорта через поляризуемость смещения (α_i), поэтому є возрастает при увеличении концентрации мелких минимумов потенциального рельефа. Для є $\gg 1$ имеет место соотношение є $\approx \alpha_i c_i$. Можно показать, что $\alpha_i \propto 1/\eta$ [12, 19], поэтому є $\propto c_i/\eta$, где c_i — объемная концентрация ионов подвижного сорта в ПСИП, $c_i \sim 10^{22}$ см⁻³.

При экранировании поля пробного заряда Q в ТЭ-ПСИП должен наблюдаться размерный эффект. При больших расстояниях d между Q и точкой наблюдения поля потенциал спадает, как $\propto Q/\varepsilon d$, а на малых масштабах эффективность экранирования должна уменьшаться вследствие стерических ограничений. Результаты по экранированию в ТЭ-ПСИП заряда на малых масштабах в литературе отсутствуют. Поэтому в качестве приближения будем использовать функцию

$$\varepsilon(d) = \varepsilon - \varepsilon \exp(-d/\lambda_0), \qquad (4)$$

где λ_Q — характерная длина экранирования. Оценки показывают, что λ_Q зависит не только от концентрации ионов подвижного сорта c_i , но и от концентрации кристаллографических позиций — мелких минимумов потенциального рельефа (~5 c_i для ПСИП типа α -AgI), по которым перемещаются ионы.

Сравнение кинетики A-ионов (катионы) в полях F_G^j и F_{dis}^j проведено на слоевой модели, модифицированной для расчетов на ПК (пакет Wolfram Mathematica). В этой модели избыточные заряды размещены не на плоскостях X^{j} (j = 1, 2, ...), а на параллельных квадратных площадках. А-катионы (их число $n_A = 2000$) совершают перескоки с площадки A (j = 0; 260 × 260 нм) на площадку B^1 $(j = 1; 520 \times 520 \text{ нм})$ через потенциальные барьеры высотой η. На площадке А заряд А-катионов всегда уравновешен неподвижными ионами противоположного знака. Модель позволяет найти изменение вероятности перескоков $A \rightarrow B^1 A$ -катионов при включении внешнего воздействия, когда на площадках B^{j} ($j \ge 1$) появляются избыточные точечные заряды. Размеры и ориентация площадок B^{j} ($j \ge 1$) выбраны так, что края B^{j} видны из центра площадки A под телесным углом $\theta = \text{const}$, близким к 2π , поскольку расстояние между *A* и B^1 равно 0,15 нм. Это приближение соответствует условию вывода формулы Гаусса (1), т. е. из любой

точки на плоскости X^0 все плоскости X^j $(j \ge 1)$ видны под телесным углом 2π . Для приближения к реальным структурам, где перескоки ионов происходят по кристаллографическим позициям, на площадках A и B^j $(j \ge 1)$ заданы квадратные сетки узлов с размером ячейки 0,6 нм. Исходное положение A-катионов на площадке A, а также избыточных зарядов в узлах сеток B^j $(j \ge 1)$, задает генератор случайных чисел.

Для дискретно-случайного распределения зарядов (поле $F_{\rm dis}$) оценим полевые добавки к высотам барьеров η при переходе $A \rightarrow B^1$ *А*-катионов. Для простоты рассмотрим наличие избыточных зарядов лишь на двух площадках B^1 и B^2 . В поле $F_{\rm dis}$ для любого барьера с индексом *а* полевая добавка $\Omega^a_{\rm dis}$ ($a = 1, 2, ..., n_A$) зависит от пространственного положения минимума этого барьера на площадке A^1 и минимума этого же барьера на площадке B^1 относительно всех $n_1 + n_2$ избыточных зарядов на B^1 и B^2 . Электростатические поля аддитивны

$$\Omega_{\rm dis}^a = \Omega_{\rm dis}^{1a} + \Omega_{\rm dis}^{2a}, \qquad (5)$$

где $\Omega_{\text{dis}}^{1a} = \sum_{k=1}^{n_1} \Omega_{\text{dis}}^{1ka}$ и $\Omega_{\text{dis}}^{2a} = \sum_{k=1}^{n_2} \Omega_{\text{dis}}^{2ka}$. В поле зарядов en_1 на B^1 и en_2 на B^2 (*e*-элемен-

В поле зарядов en_1 на B^1 и en_2 на B^2 (*е*-элементарный заряд) изменение средней частоты перескоков $A \to B^1$ для A-катионов составит

$$\Delta f_{\rm dis} \sim n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) - \\ -\exp(-\eta/k_{\rm B}T) \sum_{a=1}^{n_A} \exp(-\Omega_{\rm dis}^a/k_{\rm B}T).$$
(6)

При однородно-непрерывном распределении избыточного заряда (поле F_G) на площадках B^1 и B^2 с плотностями $\delta^1 = en_1/S_1$ и $\delta^2 = en_2/S_2$ (S_1 и S_2 — площади площадок B^1 и B^2) изменение средней частоты перескоков $A \rightarrow B^1$ *А*-катионов можно оценить как

$$\Delta f_G \sim n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) -$$
$$- n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) \exp(-\Omega_G^{1,2}/k_{\rm B}T), \qquad (7)$$

где $\Omega_G^{1,2}$ — одинаковая для всех барьеров (a = 1, 2, ..., n_A) полевая добавка в однородном поле F_G .

Согласно определению полевая добавка $\Omega_{\rm eff}^{1,2}$ в однородном поле $F_{\rm eff}$ может быть выражена через гауссовскую полевую добавку $\Omega_G^{1,2}$ как

$$\Omega_{\rm eff}^{1,2} = K_{1,2} \Omega_G^{1,2}, \qquad (8)$$

где *K*_{1,2} — коэффициент, который должен быть определен при моделировании. Изменение средней

частоты перескоков $A \to B^1$ *А*-катионов в $F_{\rm eff}$ можно записать как

$$\Delta f_{\text{eff}} \sim n_A \exp(-\eta/k_{\text{B}}T) - n_A \exp(-\eta/k_{\text{B}}T)\exp(-K_{1,2}\Omega_G^{1,2}/k_{\text{B}}T), \qquad (9)$$

где $\Delta f_{\text{eff}} \approx \Delta f_{\text{dis}}$. Тогда из (5)—(9) следует

$$\sum_{a=1}^{n_A} \exp(-(\Omega_{\text{dis}}^{1a} + \Omega_{\text{dis}}^{2a})/k_{\text{B}}T) \approx$$
$$\approx n_A \exp(-K_{1,2}\Omega_G^{1,2}/k_{\text{B}}T).$$
(10)

При слабых внешних воздействиях экспоненты в выражении (10) можно разложить в ряд Тейлора. Сохранив два первых члена разложения и выполнив частичное суммирование, получим

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{1a} + \sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{2a} \approx n_A K_{1,2} \Omega_G^{1,2}.$$
(11)

Выполнив аналогичные (6)—(11) преобразования для случаев, когда избыточный заряд находится только на одной из площадок B^{j} , например на B^{1} , можно записать

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\text{dis}}^{1a} \approx n_A K_1 \Omega_G^1.$$
(12)

Соответственно, для **В**²

a

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{2a} \approx n_A K_2 \Omega_G^2.$$
(13)

После подстановки (12) и (13) в (11), получим

$$K_1 \Omega_G^1 + K_2 \Omega_G^2 \approx K_{1,2} \Omega_G^{1,2},$$
 (14)

где $\Omega_G^j \propto \delta^j$. Если предположить, что в слабых полях величины K_1 и K_2 слабо зависят от значений δ^1 и δ^2 , то (14) можно записать в виде

$$K_{1,2} \approx (K_1 \delta^1 + K_2 \delta^2) / (\delta^1 + \delta^2).$$
 (15)

Выражение (15) через поправочные коэффициенты определяет поле F_{eff} избыточных зарядов, наведенных внешним воздействием на площадках B^1 и B^2 . Результат (15) можно обобщить для любого числа площадок B^j :

$$K \approx \Sigma K_i \delta^j / \Sigma \delta^j. \tag{16}$$

Если все поправочные коэффициенты $K_i \approx 1$, то суммы полевых добавок к высотам отдельных потенциальных барьеров для идеализированного однородного поля Гаусса F_G и для более реального неоднородного поля $F_{\rm dis}$ должны быть близки по значению, т. е.

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^a \sim n_A \Omega_G^{1,2} \,. \tag{17}$$

Соотношение (17) раскрывает сущность поля $F_{\rm eff}^{j}$, устанавливает условие применимости приближения (1) в СДП и показывает, что неравенства (2) и (3) могут иметь область применения на существенно разных масштабах. Изменение средней вероятности перескоков через барьеры в полях F_{G}^{j} и $F_{\rm dis}^{j}$ пропорционально изменению средней частоты перескоков. Поэтому выполнение (17) при $K_i \approx 1$ обеспечивает близость кинетики ионных процессов, в полях F_{G}^{j} и $F_{\rm dis}^{j}$.

Таким образом, понятие однородное "эффективное поле" F_{eff}^{j} нужно рассматривать не как реальное физическое поле, а как инструмент для устранения главного порядка погрешности, связанной с использованием формулы Гаусса (1) в СДП.

2. Результаты расчетов поправочных коэффициентов K_j для поля F_{eff}

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) показаны результаты расчетов зависимости коэффициентов-множителей К от индекса площадки В^ј $(j \ge 1)$ при значениях параметров $\varepsilon = 50, \lambda_Q = 0,3$ и 0,4 нм. Разброс точек на графиках 1 и $\tilde{2}$ определяется качеством рандомизации при случайном выборе на B^{j} узлов, в которых размещаются избыточные заряды. Увеличение значений относительной диэлектрической проницаемости є с 50 до 90 лишь незначительно (~2 %) изменяет зависимости $K = f(j, \lambda_0)$. Необходимое условие $K_i \rightarrow 1$ $(j \rightarrow \infty)$ выполняется только в узком интервале значений λ_O , т. е. длина экранирования λ_O является идентификационным параметром модели. Порядок значения 0,3 нм < λ_Q < 0,4 нм соответствует оценкам толщины двойного электрического слоя в системах на основе ТЭ-ПСИП.

При коррекции уравнений СДП только для двухтрех ближайших плоскостей с индексами $j \pm 1$ $(K \approx 0,25), j \pm 2$ $(K \approx 0,55)$ и $j \pm 3$ $(K \approx 0,75)$ поправочные коэффициенты оказываются заметно меньше 1, в то время как для более удаленных плоскостей можно считать $K \approx 1$. В работах [6, 7] число плоскостей в модельных наноструктурах ~25, поэтому суммарное влияние всех коэффициентов Kна результат решения системы дифференциальных уравнений СДП можно оценить значением ~20 % (главный порядок погрешности применения формулы Гаусса). При 300 К уменьшение частот перескоков ионов на ~20 % сопоставимо с увеличением высоты барьеров на ~0,01 эВ. Неопределенность такого порядка для неоднородного потенциально-го рельефа может быть приемлема для многих задач, так как различие высот барьеров $\Delta \eta \approx 0,5$ эВ.

Характерный размер области локализации заряда иона в ионных проводниках [20] сопоставим с длиной перескока подвижного иона Δ . "Размытие" заряда отдельных ионов увеличивает однородность распределения суммарного избыточного заряда по плоскостям X^j . Поскольку значения K_j зависят от степени однородности распределения избыточного заряда, то представленные на рис. 3 (см. третью сторону обложки) значения поправочных коэффициентов K_j , вычисленные в приближении дискретно-случайного распределения точечных зарядов, могут быть несколько занижены (особенно это относится к K_1).

В случае, когда избыточный заряд находится на двух плоскостях X^i и X^j , значения коэффициентов $K_{i,j}$ должны, в соответствии с выражениями (15, 16), быть линейными комбинациями K_i , K_j , δ^i и δ^j . Рис. 4 (см. третью сторону обложки) иллюстрирует выполнение соотношения (15) для коэффициентов $K_{1,2}$ и $K_{1,3}$, когда на плоскостях X^1 и X^2 (X^1 и X^3) отношения δ^1/δ^2 и δ^1/δ^3 равны 1.

Расчеты и оценки показывают, что для наноструктур с достаточно большим числом плоскостей X^j (протяженность ~4 нм и более) можно пренебречь поправочными коэффициентами K и использовать уравнения СДП в приближении (1) при определении динамического отклика наноструктуры на слабое внешнее воздействие. Для наноструктур с малым числом плоскостей X^j учет поправок к полю Гаусса (т. е. эффективное поле F_{eff}^j) может изменить скорости процессов на ~50 %. Таким образом, эффективное поле F_{eff}^j не является реальным физическим полем, его следует рассматривать как инструмент, который может уменьшить погрешность использования формулы Гаусса (1) при описании ион-транспортных процессов на наномасштабе.

Заключение

Результаты работы относятся к области теоретической нанометрологии в наноионике и будут способствовать решению ряда проблем, которые препятствуют разработкам на современном уровне перспективных наноприборов с быстрым ионным транспортом на наномасштабе — ячеек памяти с программируемой металлизацией твердого электролита, суперконденсаторов микрометровых размеров с рекордно высокими плотностями энергии и заряда, полевых транзисторов с затвором на основе твердых электролитов, сенсоров и мемристоров.

В условиях слабого внешнего воздействия для модельных наноструктур на основе твердых электролитов дано содержательное определение однородного эффективного электростатического поля $F_{\rm eff}^{j}$ кристаллографической плоскости X^{j} . Значения величины $F_{\rm eff}^{j}$ вычислены путем ввода поправочных множителей K_{j} к полевым добавкам Ω_{G}^{j} поля Гаусса F_{G}^{j} , создаваемого однородно-непрерывным распределением избыточного заряда по X^{j} . По определению, $F_{\rm eff}^{j}$ обеспечивает такую же кинетику перескоков подвижных ионов через потенциальные барьеры, как и более реальное поле $F_{\rm dis}^{j}$, создаваемое дискретно-случайным распределением избыточных точечных зарядов по X^{j} .

При вычислениях F_{eff}^{j} выявлены размерные факторы. Показано, что длина экранирования заряда λ_Q является идентификационным параметром модели, а поправочные коэффициенты K_j для коррекции уравнений структурно-динамического подхода оказываются заметно меньше 1 только для двух-трех ближайших плоскостей с индексами $j \pm 1$ ($K \approx 0,25$), $j \pm 2$ ($K \approx 0,55$) и $j \pm 3$ ($K \approx 0,75$), для всех остальных плоскостей с индексами $k \neq j \pm 1$, $k \neq j \pm 2$ и $k \neq j \pm 3$ можно считать, что $K \approx 1$. Поле F_{eff}^{j} следует рассматривать как инструмент устранения погрешностей, связанных с использованием поля Гаусса F_{G}^{j} на наномасштабе при расчетах ион-транспортных свойств наноструктур.

Таким образом, в работе раскрыты физические основы, которые обеспечивают возможность выполнения расчетов в приближении однородного электростатического поля. Этот результат неочевиден, так как индуцированные слабым внешним воздействием избыточные заряды распределены в наноструктурах дискретно-случайно и создают сильно неоднородные электростатические поля. С помощью таких неоднородных полей будет происходить управление состоянием носителей информации в приборах предельно малых размеров, необходимых для развития наноэлектроники и микросистемной техники. Полученные результаты могут быть проверены в вычислительных экспериментах, например, при моделировании универсального (джоншеровского) динамического отклика с использованием скорректированных уравнений структурно-динамического подхода наноионики.

Список литературы

1. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. Vol. 60 (4). P. 275–278. 2. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных твердоэлектролитных суперконденсаторов для микросистемной техники и микронаноэлектроники // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 2—6.

3. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. Vol. 11, N 3 & 4. P. 306—314.

4. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. Vol. 11, N 1, 2. P. 152–160.

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

6. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Ток смещения Максвелла в наноионике и собственные ион-транспортные свойства модельных наноструктур // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 2—9.

7. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Maxwell displacement current and nature of Jonsher's dynamic response in nanoionics // Ionics. 2015. Vol. 21, N 2. P. 459–469.

8. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Structure-dynamic approach in nanoionics. Modeling of ion transport on blocking electrode. URL: http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.3480.pdf

9. Jonsher A. K. The universal dynamic response // Nature. 1977. Vol. 267. P. 673–679.

10. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. Т. VIII. 656 с.

11. https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoionic device

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

13. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** A short review on deepsub-voltage nanoelectronics and related technologies // Int. J. Nanoscience 2009. Vol. 8, N. 4 & 5. P. 389–402.

14. **Guo L., Huang Yu., Shi Ya., Cheng G., Ding J.** Indiumzinc-oxide electric-double-layer thin-film transistors gated by silane coupling agents 3-triethoxysilylpropylamine—graphene oxide solid electrolyte // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. Vol. 48. P. 285103.

15. Thomas A. Memristor-based neural networks // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. P. 093001.

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

17. Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Мирзоянц Г. И., Прохоров А. М. Закономерности частотного и температурного поведения динамической проводимости суперионных проводников // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 4. С. 846—850.

18. **Rakitin A., Kobayashi M.** Effect of lattice potential on the dynamics of liquid-like ionic transport in solid electrolytes // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, N. 17. P. 11789–11793.

19. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Advanced carbon nanostructures for advanced supercapacitors: what does it mean? // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. Vol. 3. P. 119–124.

20. Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. Fast ion conduction character and ionic phase-transitions in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite — polybasite group // Phys. Chem. Miner. 2006. Vol. 33. P. 677—690. **A. L. Despotuli**, Ph. D., Senior Researcher, e-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru **A. V. Andreeva**, D. Sc., Leading Researcher, Professor, e-mail: andreeva@ipmt-hpm.ac.ru Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS, Chernogolovka, Russia

Effective Electrostatic Field in the Structure-Dynamic Approach in Nanoionics

Within the framework of the structural-dynamic approach of nanoionics for solid electrolyte model nanostructures, a definition of a uniform effective electrostatic field F_{eff}^{j} of crystallographic plane X^{j} was given. Modeling of ion-transport processes over the potential barriers in the weak electric fields created by a uniform-continuous (Gauss field F_{G}^{j}) and a discrete-random (field F_{dis}^{j}) charge distributions on X^{j} was done. It was demonstrated that the sums of the field additives to the potential barriers' heights defined the change of the average jump frequencies of the mobile ions in F_{G}^{j} and F_{dis}^{j} . These sums had close values with the accuracy of a decimal order. For determination of the uniform effective electrostatic field F_{eff}^{j} with the same kinetics as a more real nonuniform field F_{dis}^{j} , the correction coefficients-multipliers to the field-additives in F_{G}^{j} were calculated. In order to define a possibility of using field F_{G}^{j} instead of field F_{dis}^{j} , estimations of the principle order of error were done and the dimensional factors were found.

Keywords: nanoionics, solid electrolytes, computer modeling, structural-dynamic approach, effective electrostatic field, nonuniform potential landscape

Introduction

We proposed the structural-dynamic approach (SDA) for computer modeling of the dynamic behavior of the solid-state nanosystems with fast ionic transport (FIT) and for the further development of nanoionics [1-8]). The approach includes a layer atomic model of a nanostructure consisting of parallel crystallographic planes $\{X^{j}\}$ of a solid electrolyte (SE), the method of "hidden" variables and physical-mathematical formalism, which controls the "hidden" variables.

The system of SDA differential equations does not contain derivatives with respect to the spatial coordinates and allows us to describe in ID geometry the iontransport and dielectric-polarization processes occurring at small deviations from the balance in model SE nanostructures. The considered processes are comprised of the thermally activated jumps of the mobile ions between the minima of the SE crystal potential landscape and Maxwell displacement currents on the potential barriers. The long range Coulomb interaction connects these two types of the processes, therefore in FIT nanoslructures the following collective phenomena are observed: formation and relaxation of an ionic spatial charge, accumulation of energy in the field of polarizable heterojunctions SE/electronic conductor, Warburg impedance [8], a universal dynamic response [7, 9], etc.

SDA uses the notion of "uniform effective electrostatic field" F_{eff}^{j} [7], although the works [5–8] do not contain a definition of the F_{eff}^{j} essence. As an approximation of F_{eff}^{j} , the Gauss formula is used in SDA equations to present the field F_{G}^{j} created by the X^{j} plane with a uniform-continuous charge distribution

$$F_G^j = \delta^j / 2\varepsilon_0 \varepsilon, \tag{1}$$

where *j* is the plane index, δ^{j} is the surface density of the excess charge induced on X^{j} by a weak external influence, $\varepsilon_{0} = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ is the electric constant, and s is the relative dielectric permittivity.

In reality, the excess charges induced by a weak external influence are distributed on the planes of X^j in a discrete-random manner (nonuniform field F_{dis}^j), rather than in a uniform-continuous manner (uniform field F_G^j). In the weak fields (~10³ V · cm⁻¹ and lower), e.g. like in the method of impedance spectroscopy, the distribution is described by the following inequality:

$$r_m \gg \Delta,$$
 (2)

where r_m is the average distance between the excess point charges induced on plane X^j ; Δ is the distance between the neighboring planes X^i and X^k from set $\{X^j\}$.

In the macroscopic theory an error in calculations done according to (1) is usually considered small, if for the discrete charges on a plane the condition (3) is true:

$$r_m \ll R, \tag{3}$$

where R is the distance from a plane to the point of the field observation.

According to [10], the macroscopic electrostatics "deals with physical quantities averaged over elements of volume which are "physically infinitesimal", ignoring the microscopic variations of the quantities which result from the molecular structure of matter".

If we consider application of SDA in the conditions (2) [5-8], different from the conditions (3) by the inequality sign, as anillusory contradiction (paradox), but not as an indication of SDA inadequacy for description of the processes in nanostructures, then it is necessary to reveal the validity of using the approximation (1) in SDA, i.e. on the nanoscale level.

Development of SDA theory is important for understanding, forecasting and control of the dynamic

properties and characteristics of the nanosystems with FIT, which are the basic elements of the matrices with high density of nanoionic devices [1, 11], perspective for the information-computer industry. Among such devices are memory cells with programmed metallization of SE (PMC) [11], supercapacitors of micron sizes with a record high density of energy and charge [2, 12], field effect transistors with a gate on the basis of SE [13, 14], sensors and memristors [15]. The matrix nanoionic devices and instruments are necessary for development of a number of crucial technologies [13, 16]. Fig. 1 presents a sequence of the problems, which hinder development of the nanoionic devices for the new component base of nanoelectronics and microsystem technologies, radiation-resistant and space electronics.

The present work presents an attempt to define the essence of an effective electrostatic field F_{eff}^{J} which takes into account the discrete-random, rather than uniform-continuous, character of the excess charge distribution induced by a weak external influence on the crystallographic plane X^{j} . Besides, numerical assessments of the correctness of approximation (1) in SDA were obtained.

1. Definition of a uniform effective field of a crystallographic plane. A model for calculation of the correction coefficients to Gauss field

Fig. 2 (see the 3-rd side of cover) presents a layer model of a nanostructure, where each layer is confined by planes X^{j} containing crystallographic positions (minima of a potential landscape), on which the mobile ions jump over the potential barriers. Under an external influence the mobile ions move along the coordinate axis x, which is perpendicular to $\{X^{j}\}$ planes and coincides with the ID direction of the FIT tunnels. Such tunnels are typical for the SE advanced superionic conductors (AdSICs), the crystal structure of which is close to optimal for FIT [2-4]. Between the neighboring X^j and X^{j+1} planes, at the distance of Δ (in α -AgI $\Delta \approx 0.15$ nm [7]), the mobile ions jump over the potential barriers, generally of different height η . The X^{j} planes are electro-neutral, if there is no external influence on the nanostructure.

Let us consider the ensemble of A-ions, which can jump from plane X^0 to the nearest plane X^1 . Let the index $a = 1, 2 \dots n_A$ number A-ions and the corresponding potential barriers. We assume that the excess charges induced by an external influence are on the planes $\{X^{j}\}$ with $j \ge 1$, while plane X^0 is always electro-neutral. In the field (1) $F_G^j \neq 0$ ($j \ge 1$) *A*-ions overcome the barriers with the height of $\eta + \Omega_G^j$ where the field additive to the barrier height is $\Omega_G^j \propto \delta^j$ and does not depend

on indexes *a* and *j*. In the field $F_{dis}^j \neq 0$ ($j \ge 1$), created by a discrete-random distribution of the point charges on X^j with an average density of $\delta_m^j = \delta^j$ all the field additives Ω_{dis}^{ja} depend on indexes *a* and *j*. We will consider fields F_G^j and F_{dis}^j weak, if $\Omega_G^j/2 \ll k_{\text{B}}T$ and $\Omega_{\text{dis}}^{ja}/2 \ll k_{\text{B}}T$. Weak fields arise in the conducting materials during measurement of the electrophysical values.

Let us determine the effective field F_{eff}^{j} of plane X^{j} using correction of the field additive Ω_{G}^{j} of Gauss field F_{G}^{j} (1). The correction gives us a new electric field additive, which provides the same change of the average probability of A-ions jumps $X^0 \to X^1$ as the field F_{dis}^j created by a discrete-random distribution of the excess point charges with the average density of $\delta_m^j = \delta^j$ on X^j $(j \ge 1)$. Therefore, to define the decimal order of the principle error arising at the application of (1) in SDA, it is necessary to find the coefficients-multipliers (K) to the field additives Ω_G^j depending on ε .

The solid electrolytes with high values of ionic conductivity σ , such as AdSICs, are important foe practical applications. Data on values of ε in AdSIC in the frequency range of $1-10^8$ Hz are not available in literature. This is due to the problems with interpretation of the impedance spectroscopy data for the substances with high values of ε and σ . In SE-AdSIC with predominately ionic type of the chemical bonds, the crystal potential landscape determines high values of ε (~50...600 [17, 18]) and σ . The highest potential barriers in FIT tunnels limit the value of σ . The mobile ions through displacement polarizability (α_i) make the main contribution to ε , therefore ε increases with an increase of the shallow minima concentration in the potential landscape. For $\varepsilon \gg 1$ the relation $\varepsilon \approx \alpha_i c_i$ is true. It can be demonstrated that $\alpha_i \propto 1/\eta$ [12, 19], therefore $\varepsilon \propto c_i/\eta$, where c_i is the volume concentration of the mobile ions in AdSICs, $\sim 10^{22}$ cm⁻³.

During screening of the field of the probe charge Qin SE-AdSIC a dimensional effect should be observed. At large distances d between Q and the observation point the potential drops down, as $\propto Q/\epsilon d$, but at small scales the screening efficiency should decrease because of the steric restrictions. There are no results of charge screening in SE-AdSIC on small scales in literature. Therefore, as an approximation we will use the following function

$$\varepsilon(d) = \varepsilon - \varepsilon \exp(-d/\lambda_0),$$
 (4)

where λ_0 is a characteristic screening length. Estimations show that λ_0 depends not only on the mobile ion concentration, but also on the concentration of the crystallographic positions, the shallow minima of the potential landscape (~ $5c_i$ for AdSIC of a-AgI type), along which the ions move.

A comparison of the kinetics of A-ions (cations) in the fields F_G^j and F_{dis}^j was carried out on the basis of the layer model modified for PC calculations (Wolfram Mathematica package). In the modified model the excess charges appeared on the parallel square areas instead of X^{j} (j = 1, 2, ...) planes. A-cations (their number is $n_A = 2000$ jumped from area A (j = 0; 260×260 run) to area B^1 (j = 1; 520×520 nm) over the potential barriers with height n. The charge of A-cations on A was always balanced by the immobile ions of the opposite sign. The model allows us to find the probability change of jumps $A \rightarrow B^1$ of A-cations in case of the external influence is turned on, when the excess point charges appear on areas B^{j} ($j \ge 1$). The sizes and orientations of areas B^{j} ($j \ge 1$) are selected in such a way that the edges of areas B^{j} are visible from the center of area A under the space angle $\theta = \text{const}$, close to 2π , as the distance between A and B^1 is equal to 0,15 nm. This approximation corresponds to the main condition of Gauss formula (1), i.e. from any point of X^0 plane all X^j ($j \ge 1$) planes are visible under the space angle 2π . For approximation to real structures, where mobile ions jump on the crystallographic positions, square node grids with a cell size of 0,6 nm are set on A and B^{j} ($j \ge 1$) areas. The initial positions of A-cations in area A and positions of the excess charges in the nodes of B^{j} ($j \ge 1$) grids are also set by a random number generator.

Let us evaluate the field additives to the barrier heights η in transition of *A*-cations $(A \rightarrow B^1)$ for the discrete-random charge distribution (field F_{dis}). For simplicity reason, let us consider availability of the excess charges on two areas only, B^1 and B^2 . Then in field F_{dis} for any barrier with index *a* the field additive Ω_{dis}^a $(a = 1, 2, ..., n_A)$ depends on the space position of the barrier minimum on area *A* and the minimum of the same barrier on area B^1 in relation to all the excess charges $n_1 + n_2$ on B^1 and B^2 .

The electrostatic fields are additive, i.e.

$$\Omega_{\rm dis}^a = \Omega_{\rm dis}^{1a} + \Omega_{\rm dis}^{2a}, \qquad (5)$$

where $\Omega_{\text{dis}}^{1a} = \sum_{k=1}^{n_1} \Omega_{\text{dis}}^{1ka}$ and $\Omega_{\text{dis}}^{2a} = \sum_{k=1}^{n_2} \Omega_{\text{dis}}^{2ka}$.

In the constituent field of charges en_1 on B^1 and en_2 on B^2 (*e* is elementary charge) the change of average frequency of $A \rightarrow B^1$ jumps of A-cations can be evaluated as

$$\Delta f_{\rm dis} \sim n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) - \\ -\exp(-\eta/k_{\rm B}T) \sum_{a=1}^{n_A} \exp(-\Omega_{\rm dis}^a/k_{\rm B}T).$$
(6)

In case of a uniform-continuous distribution of the excess charges (field F_G) on areas of B^1 and B^2 with densities $\delta^1 = en_1/S_1$ and $\delta^2 = en_2/S_2$ (S_1 and S_2 are the areas of B^1 and B^2) the change of the everage frequency of jumps $A \rightarrow B^1$ of A-cations can be evaluated as

$$\Delta f_G \sim n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) - n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) \exp(-\Omega_G^{1,2}/k_{\rm B}T),$$
(7)

where $\Omega_G^{1,2}$ is the field additive in the uniform field F_G , the same for all the barriers (a = 1, 2, ..., n_A).

According to the definition, the field additive $\Omega_{\text{eff}}^{1,2}$ in the uniform field F_{eff} can be expressed through the Gauss field additive $\Omega_{\text{eff}}^{1,2}$ as

$$\Omega_{\rm eff}^{1,2} = K_{1,2} \Omega_G^{1,2}, \qquad (8)$$

where $K_{1,2}$ is the coefficient which should be defined during modeling. The change of the average frequency of jumps $A \rightarrow B^1$ of A-cations in F_{eff} can be written down as

$$\Delta f_{\rm eff} \sim n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) - n_A \exp(-\eta/k_{\rm B}T) \exp(-K_{1,2}\Omega_G^{1,2}/k_{\rm B}T), \qquad (9)$$

where $\Delta f_{\text{eff}} \approx \Delta f_{\text{dis}}$ by the definition. Then from (5)–(9) it follows that

$$\sum_{a=1}^{n_A} \exp(-(\Omega_{\rm dis}^{1a} + \Omega_{\rm dis}^{2a})/k_{\rm B}T) \approx$$
$$\approx n_A \exp(-K_{1,2}\Omega_G^{1,2}/k_{\rm B}T).$$
(10)

In case of weak external influence the exponents in (10) may be expanded into the Taylor series. Preserving the two first members of the expansion and with a partial summation, we get:

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{1a} + \sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{2a} \approx n_A K_{1,2} \Omega_G^{1,2}.$$
(11)

After similar (6)—(11) transformations for the cases, when the excess charge is only on one of the areas of $\{B^j\}$, for example, on B^1 , it is possible to write down the following:

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{1a} \approx n_A K_1 \Omega_G^1, \tag{12}$$

and for B^2 , respectively $\sum_{x=1}^{n_A} O^{2a}$

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^{2a} \approx n_A K_2 \Omega_G^2.$$
(13)

After substitution of (12) and (13) in (11), we get

$$K_1 \Omega_G^1 + K_2 \Omega_G^2 \approx K_{1,2} \Omega_G^{1,2},$$
 (14)

where $\Omega_G^j \propto \delta^j$. Assuming that in the weak fields the values of K_1 , K_2 practically depend little on $\delta^1 \mu \delta^2$, it is possible to write down (14) in the following form:

$$K_{1,2} \approx (K_1 \delta^1 + K_2 \delta^2) / (\delta^1 + \delta^2).$$
 (15)

Equation (15) through the correction coefficients defines field F_{eff} of the excess charges induced by the external influence on areas B^1 and B^2 . The result (15) can be generalized for any number of B^j areas.

$$K \approx \Sigma K_i \delta^j / \Sigma \delta^j. \tag{16}$$

If all the correction coefficients $K_i \approx 1$, then the sums of the field additives to the heights of separate potential barriers for an idealized uniform Gauss field F_G and for a more real nonuniform field F_{dis} should be close in values, i.e.

$$\sum_{a=1}^{n_A} \Omega_{\rm dis}^a \sim n_A \Omega_G^{1,2} \,. \tag{17}$$

The relation (17) reveals the essence of field F_{eff}^{j} , establishes the condition of applicability of the approximation (1) in SDA and shows that inequalities (2) and (3) can have a scope of application at essentially different scales. The change of the average probability of the ion jumps over the barriers in fields F_{G}^{j} and F_{dis}^{j} is proportional to the change of the average frequency of jumps. Therefore, fulfillment of condition (17) at $(K_{i} \approx 1)$ ensures proximity of the kinetics of the ion processes in fields F_{G}^{j} and F_{dis}^{j} . Thus, the concept of a uniform "effective field" F_{eff}^{j}

Thus, the concept of a uniform "effective field" F_{eff}^{J} should be considered not as a real physical field, but as an instrument for elimination of the principle order of errors connected with the use of Gauss formula (1) in SDA.

2. Calculations of the correction coefficients K_j for field F_{eff}

Fig. 3 (see the 3-rd side of cover) presents the calculation results of the dependence of the corrective coefficients-multipliers *K* for the index of B^j ($j \ge 1$) area calculated for $\varepsilon = 50$ and $\lambda_Q = 0,3$ and 0,4 nm. The dispersion of points in graphs *I* and *2* is defined by the quality of randomization at a selection of nodes on B^j in which the excess charges are located. An increase of the values of the relative dielectric permeability ε from 50 up to 90 only insignificantly (~2 %) changes the dependence of $K = f(j, \lambda_Q)$. The necessary condition $(K_j \to 1, j \to \infty)$ is realized only in a narrow range of λ_Q values, i.e. the screening length λ_Q is an identification parameter of the model. The order of values of 0,3 nm $< \lambda_Q < 0,4$ nm corresponds to the estimates [19] of the thickness of the double electric layer in SE-AdSIC nanosystems.

If SDA equations are corrected only for two or three nearest planes with indices $j \pm 1$ ($K \approx 0.25$), $j \pm 2$ $(K \approx 0.55)$ and $j \pm 3$ $(K \approx 0.75)$, the correction coefficients turn out to be considerably less than 1, while, at the same time for the more remote planes approximation $K \approx 1$ can be used. In [6, 7] the number of planes in model nanostructures is ~25, therefore the total influence of all coefficients K on the result of the solution of the SDA differential equation system can be estimated as ~ 20 % (the principle order of error for application of Gauss formula). At 300 K the decrease of frequencies of the ion jumps (~ 20 %) is comparable with the increase of the barrier heights by ~ 0.01 eV. This kind of uncertainty can be acceptable for many tasks with a nonuniform potential relief, since the difference of the barrier heights is $\Delta \eta \sim 0.5$ eV.

The characteristic size of the localization area of an ion charge in the ionic conductors [20] is comparable with the length Δ of a mobile ion jump. A fuzzy charge of separate ions increases the uniformity of the distribution of the total excess charge on planes X^j . Since the values of correction coefficients K_j depend on the degree of uniformity of the excess charge distribution, the K_j , values calculated in the approximation of the discreet-random distribution of the point charges can be somewhat underestimated (this especially concerns the value of K_1).

In the case, when the excess charge is located on two planes of X^i and X^j , the values of the correction coefficients of $K_{i,j}$ in accordance with expressions (15, 16) should be linear combinations of K_i , K_j , δ^i and δ^j . Fig. 4 (see the 3-rd side of cover) shows that the condition of relation (15) is met for coefficients $K_{1,2}$ and $K_{1,3}$, when the ratios δ^1/δ^2 and δ^1/δ^3 on the planes X^1 and X^2 (X^1 and X^3) are equal to 1.

Calculations and estimates show that the correction coefficients K may be neglected for the nanostructures with a rather big number of X^j planes (length of ~4 nm and over), and SDA equations in approximation (1) can be used for determination of the dynamic response of a nanostructure to a weak external influence. For the nanostructures with a small number of X^j planes the account of the corrections to Gauss field (i.e. effective field of F_{eff}^j) can change the speed of the processes by ~50 %. Thus, the effective field F_{eff}^j is not a real physical field, and it should be considered as an instrument, which can eliminate errors connected with the use of Gauss formula (1) for description of the ion-transport processes at the nanoscale level.

Conclusion

The results of this work belong to the area of the theoretical nanometrology in nanoionics and will help to overcome certain problems, which hinder development of the perspective matrix devices with a fast ion transport at the nanoscale level, such as memory cells with a programmed metallization of the solid electrolytes, supercapacitors of micron sizes with a record high density of energy and charge, field effect transistors with solid electrolyte gates, sensors and memristors.

The definition of the essence of the uniform effective electrostatic field F_{eff} of the crystallographic plane X^j was given for the solid electrolyte model nanostructures in the conditions of a weak external influence. Values F_{eff}^j were calculated by insertion of the correction coefficients-multipliers K_j into the field-additives Ω_G^j of Gauss field F_G^j , created by a uniform-continuous excessive charge distribution on X^j . By the definition, F_{eff}^j provides the same kinetics of the mobile ions' jumps over the potential barriers, as a more real field of F_{dis}^j created by a discrete-random distribution of the excess point charges on X^j .

During calculation of F_{eff} certain dimensional factors were revealed. It was demonstrated that the charge screening length λ_Q was the identification parameter of the model, while the correction coefficients-multipliers K_j for equations of the structure dynamic approach were noticeably less than 1 only for two or three nearest planes with indices $j \pm 1$ ($K \approx 0,25$), $j \pm 2$ ($K \approx 0,55$) and $j \pm 3$ ($K \approx 0,75$), but for the other planes with indices |k-j| > 3 the approximation $K \approx 1$ could be used. The effective field F_G^{iff} can be considered as an instrument for elimination of the errors connected with the use of Gauss field F_G^j at the nanoscale level for calculation of the ion-transport properties of the nanostructures.

Thus, the work revealed the physical fundamentals, which provide opportunities for calculations in approximation of a uniform electrostatic field. This result is not evident, because the excess charges induced by weak external influences are distributed in the nanostructures in a discrete-random way and create nonuniform electrostatic fields. By means of such nonuniform fields control will be effected of the information carriers in the devices of extremely small sizes necessary for development of nanoelectronics and microsystem technologies.

The obtained results can be verified in computing experiments, for example, during modeling of a universal (Jonsher's) dynamic response with the use of the corrected equations of the structural-dynamic approach of nanoionics.

References

1. **Despotuli A. L., Nikolaichik V. I.** A step towards nanoionics, *Solid State Ionics*, 1993, vol. 60 (4), pp. 275–278.

2. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Sozdanie novykh tipov tonkoplyenochnykh tverdoelectrolitnykh superkondensatorov dlya microsistemnoy tekhniki i mikro (nano) electroniki, *Mikrosistemnaya tekhnika*, 2003, no. 12, pp. 2–6.

3. **Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B.** Nanoionics of advanced superionic conductors, *Ionics*. 2005, vol. 11, no. 3, 4, pp. 306–314.

4. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors, *Ionics*, 2005, vol. 11, no. 1, 2, pp. 152–160.

5. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Model, metod i formalism novogo podkhoda k opisaniyu protsessov ionnogo transporta na blokiruyushchikh geteroperekhodakh tverdyy elektrolit/elektronnyy provodnik, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2012, no. 9, pp. 16–21.

6. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Tok smeshcheniyu Maksvella v nanoionike i sobstvennye ion-transportnye svoystva modelnykh nanostmktun, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 8, pp. 2–9.

7. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Maxwell displacement current and nature of Jonsher's dynamic response in nanoionics, *Ionics*, 2015, vol. 21, pp. 459–469.

8. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Structure-dynamic approach in nanoionics. Modeling of ion transport on blocking electrode. URL: http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.3480.pdf

9. Jonsher A. K. The universal dynamic response, *Nature*, 1977, vol. 267, pp. 673–679.

10. Landau L. D., Lifshitz E. M. Electrodynamics of continuous media, vol. VIII. Oxford, PERGAMON PRESS, 1963, 417 p.

11. https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoionic_device

12. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Nanoionics: new materials and supercapacitors, *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, no. 7, pp. 506–520.

13. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** A short review on deepsub-voltage nanoelectronics and related technologies, *Int. J. Nanoscience*, 2009, vol. 8, no. 4, 5, pp. 389–402.

14. Guo L., Huang Yu., Shi Y., Cheng G., Ding J. Indiumzinc-oxide electric-double-layer thin-film transistors gated by silanc coupling agents 3-triethoxysilylpropylamine-graphene oxide solid electrolyte, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, vol. 48, pp. 285103.

15. Thomas A. Memristor-based neural networks, J. Phys. D: Appl. Phys., 2013, vol. 46, pp. 093001.

16. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Perspektivy razvitiya v Rossii gluboko cubvoltovoi nanoelectroniki I svyazannykh s ney tekhnologii, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2008, no. 10, pp. 2–11.

17. Volkov A. A., Goncharov Yu. G., Kozlov G. V., Mirzoyants G. I., Prokhorov A. M. Zakonomernosti chastotnogo i temperaturnogo povedeniya dinamicheskoy provodimosti superionnykh provodnikov, *Dokl. AN SSSR*, 1986, vol. 289, no. 4, pp. 846–850.

18. **Rakitin A., Kobayashi M.** Effect of lattice potential on the dynamics of liquidlike ionic transport in solid electrolytes, *Phys. Rev. B.*, 1994, vol. 49, no. 17, pp. 11789–11793.

19. **Despotuli A. L., Andreeva A. V.** Advanced carbon nanostructures for advanced supercapacitors: what does it mean? *Nanoscience and Nanotechnology Lett.*, 2011, vol. 3, pp. 119–124.

20. Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. Fast ion conduction character and ionic phase-transitions in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite — polybasite group, *Phys. Chem. Miner*, 2006, vol. 33, pp. 677—690.

Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

УДК 538.915, 538.9

Р. М. Мефтахутдинов, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: mrm@ulstu.ru Ульяновский государственный технический университет

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦЕНОВЫХ *sp*²-НАНОАЛЛОТРОПОВ

Поступила в редакцию 30.07.2015

Исследуются электронные и оптические свойства кремниевых электропроводящих двумерных sp²-наноаллотропов. Методом сильной связи рассчитана их зонная структура. Показано, что одни из них принадлежат к полуметаллам, а другие — к узкозонным полупроводникам. Рассчитана оптическая проводимость супракристаллических структур. Сделаны оценки их комплексного показателя преломления. Показана возможность использования указанных структур в наноэлектронике и оптоэлектронике.

Ключевые слова: супракристаллы, зонная структура, наноэлектроника, оптоэлектроника, графеноподобные структуры

Введение

В последнее время планарные графеновые и графеноподоные структуры находят все большее применение в области наноэлектроники и нанофотонике. Получение графена [1, 2], силицена [3], борофена [4] и других материалов, а также предсказание новых устойчивых графеноподобных двумерных структур, таких как пентагептиты [5, 6], хэкелиты [7], графины [8, 9], графдины [10], скварографиты [11] и т. д., породило настоящий бум в создании и исследовании физических свойств искусственных, не встречающихся в природе, наноматериалов. В настоящей работе исследуются электронные и оптические свойства кремниевых планарных структур, называемых супракристаллами, под которыми понимаются кристаллы, в узлах которых вместо отдельных атомов располагаются их упорядоченные комплексы. Ранее в работах [12—14] были изучены углеродные супракристаллы и показаны их преимущества по некоторым свойствам перед широко известным графеном, что позволяет их рассматривать весьма перспективным материалом для использования в наноэлектронике, наноакустоэлектронике, акустооптоэлектронике и других отраслях [15].

Исследуемые структуры

В работе рассматриваются лишь sp^2 -наноаллотропы, в которых имеются свободные электроны. На рис. 1 показаны три типа исследуемых кремниевых 2D-супракристаллов:

 (Si)₄₄ — структура, известная как октаграфен [16], содержащая четыре атома в элементарной ячейке (показана штриховой линией);



Рис. 1. Исследуемые 2D-супракристаллические кремниевые структуры Fig. 1. Studied 2D-supracrystalline silicon structures

Таблица 1

Table 1

Базисные векторы прямой и обратной решеток

The	basis	vectors	of	the	direct	and	reverse	grids

(Si) ₄₄	(Si) ₆₃₍₁₂₎	(Si) ₆₆₄
$\mathbf{a}_{1} = (\sqrt{2}l_{1} + l_{2}, 0)$ $\mathbf{a}_{2} = (0, \sqrt{2}l_{1} + l_{2})$	$\mathbf{a}_{1} = \\ = \left(\frac{2\sqrt{3}+3}{2}, -\frac{\sqrt{3}+2}{2}\right)l; \\ \mathbf{a}_{2} = (0, \sqrt{3}+2)l$	$\mathbf{a}_1 = \\ = \left(\frac{2\sqrt{3}+1}{2}, -\frac{\sqrt{3}+3}{2}\right)I;$ $\mathbf{a}_2 = \left(0, \sqrt{16+\frac{9\sqrt{3}}{2}}\right)I$
$a = \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 =$ $= (\sqrt{2}l_1 + l_2)$	$a = \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 =$ $= (\sqrt{3}+2)I$	$a = \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 =$ $= \left(\sqrt{16 + \frac{9\sqrt{3}}{2}}\right)l$
$\mathbf{b}_{1} = (0, 1)\frac{2\pi}{a}$ $\mathbf{b}_{2} = (1, 0)\frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right) \frac{2\pi}{a};$ $\mathbf{b}_2 = \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right) \frac{2\pi}{a};$ $\mathbf{b}_2 = \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \frac{2\pi}{a}$

- (Si)₆₃₍₁₂₎, содержащая шесть атомов в элементарной ячейке;
- (Si)₆₆₄ с 12 атомами в элементарной ячейке.

В приведенных обозначениях индексы показывают поворотную симметрию. Векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 векторы трансляции. В табл. 1 эти векторы, а также их длины выражены через межатомное расстояние *l*. Следует отметить, что у структуры (Si)₄₄ межатомное расстояние внутри квадрата l_1 больше, чем расстояние между ближайшими атомами соседних квадратов l_2 . Базисные векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 обратных решеток также представлены в таблице.

На рис. 2 приведены зоны Бриллюэна (ЗБ) для исследуемых структур. Штриховой линией показана альтернативная ЗБ (рис. 2, *a*).

Расчет зонной структуры

Методом сильной связи была рассчитана зонная структура рассматриваемых нанокристаллов. Для этого матричные элементы гамильтониана записывались в приближении взаимодействия лишь между ближайшими соседями:

$$H_{ij} = V_{pp\pi} \sum_{\substack{\text{ближайшие}\\\text{соседи}}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)].$$

Здесь \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j — радиус-векторы атомов с номерами *i* и *j* соответственно; \mathbf{k} — волновой вектор. Перекрытие волновых функций при построении гамильтониана не учитывалось. Интегралы перескока были определены по схеме, предложенной Гудвином [17]:

$$V_{pp\pi} = V_{pp\pi}^0 \left(\frac{r_0}{l}\right)^n \exp\left(n\left[-\left(\frac{l}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right]\right),$$

где l — расстояние между атомами в исследуемой структуре. Значения равновесных интегралов перекрытия $V_{pp\pi}^0$ и других параметров расчета (r_0 , r_c , n и n_c) были взяты из работы [18] и представлены в табл. 2, там же приведены результаты вычислений интегралов перескока.

На основании данных рис. 3, где представлены энергетические характеристики электронов исследуемых структур, можно сделать следующие выводы:

- структуры (Si)₄₄ и (Si)₆₃₍₁₂₎ обладают нулевой шириной запрещенной зоны и принадлежат к полуметаллам, причем (Si)₄₄ является непрямозонным материалом, а у (Si)₆₃₍₁₂₎ валентная зона и зона проводимости смыкаются в высокосимметричной точке Γ;
- (Si)₆₆₄ является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны в точке M, равной 0,06 эВ.





Рис. 3. Зонная структура 2D-супракристаллов: $a - (Si)_{44}$, $b - (Si)_{63(12)}$ и $c - (Si)_{664}$. Энергия Ферми принималась равной нулю Fig. 3. Band structure of 2D-supracrystals: $a - (Si)_{44}$, $b - (Si)_{63(12)}$, $c - (Si)_{664}$. The Fermi energy was taken as zero

Расчет проводимости

Полная проводимость складывается из межзонной и внутризонной проводимостей $\sigma = \sigma_{inter} + \sigma_{intra}$. При определении межзонной проводимости было использовано соотношение [19]

$$\sigma_{inter} = \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega} \sum_{\nu, c} \iint (f(E_{\nu}) - f(E_c)) \times |P_{\nu, c}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_{\nu} - \hbar\omega) d^2k, \qquad (1)$$

где f — функция Ферми; m — масса электрона; e его заряд; ω — частота; k — волновое число. Суммирование проводится по заполненной валентной зоне (v) и свободной зоне проводимости (c). Матричные элементы оператора импульса определялись через матрицу гамильтониана H:

$$\begin{aligned} |P_{v,c}(\mathbf{k})|^2 &= \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_X | \mathbf{v} \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_y | \mathbf{v} \rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} \left| \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_x} \right| \mathbf{v} \rangle \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} \left| \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_y} \right| \mathbf{v} \rangle \right|^2, \end{aligned}$$

где **с** и **v** — собственные векторы для собственных значений гамильтониана, принадлежащих зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

Внутризонная проводимость определяется теорией Друде [19]:

$$\sigma_{intra} = \frac{i\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega + i\gamma}$$

Здесь γ — коэффициент затухания, а ω_p — плазменная частота, определяемая выражением [19]

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0} \sum_n \iiint \left(\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \times \delta(E_n(\mathbf{k}) - E) d^2 k f'(E) dE.$$
(2)

Интегралы по волновому числу в (1) и (2) были рассчитаны численно методом треугольника [20],

который обладает более быстрой сходимостью по сравнению с другими методами. При вычислении интегралы по зоне Бриллюэна заменялись суммированием по двумерным сеткам 18×18 (для (Si)₄₄), 16×16 (для (Si)₆₃₍₁₂₎) и 20×20 (для (Si)₆₆₄) *k*-точек. Расчеты проводились для следующих параметров: $E_f = 0$ эВ (E_f — энергия Ферми), $\hbar \gamma = 10$ мэВ и kT = 25 мэВ (T = 300 K). Энергия фотонов бралась в интервале от 0 до 2 эВ для (Si)₄₄ и от 0 до 1 эВ для (Si)₆₃₍₁₂₎ и (Si)₆₆₄. Результаты вычислений, представленные на рис. 4, показывают, что межзонная проводимость исследуемых структур несколько выше, чем у графена. Так, например, расчеты межзонной проводимости для тех же самых значений температуры и энергии Ферми, приведенные в работе [21], дают для него значение $\sigma_{inter}/\sigma_0 = 4$. Статическая проводимость всех исследуемых структур при $\hbar\omega = 0$ значительно меньше, чем у графена.

Анализ зависимостей межзонной проводимости от частоты падающего излучения (рис. 4, b, d, f) выявил следующее:

- генерация фотоэлектронов в структуре (Si)₄₄ начинается с энергии 0,48 эВ, достигает максимума при энергии 0,61 эВ и заканчивается при энергиях 1,06 эВ, что соответствует разности энергий между потолком валентной зоны и зоны проводимости в точке S (см. рис. 3, *a*);
- генерация фотоэлектронов в (Si)₆₃₍₁₂₎ начинается при практически нулевой энергии фотонов.
 Это связано со смыканием валентной зоны с зоной проводимостью в точке Г (см. рис. 3, b). Небольшой перегиб при 0,21 эВ (см. рис. 4, d) соответствует переходам в точке М на рис. 3, b. Максимум проводимости наблюдается при 0,27 эВ, что соответствует межзонным переходам в точке К;
- у (Si)₆₆₄ (см. рис. 4, *f*) наблюдается три пика: первый при энергии, равной 0,06 эВ, соответствующей переходам в точке М (см. рис. 3, *c*), вто-



Рис. 4. Оптическая проводимость супракристаллов: *a*, *b* для $(Si)_{44}$, *c*, $d - (Si)_{63(12)}$, *e*, $f - (Si)_{664}$. Штриховой линией показана действительная часть внутризонной проводимости, $\sigma_0 = e^2/4\hbar$. При расчетах были использованы следующие значения параметров: $E_f = 0$ эВ, kT = 25 мэВ, $\hbar\gamma = 10$ мэВ Fig. 4. Optical conductivity of the supracrystals: *a*, *b* – for $(Si)_{44}$, *c*, *d* – for $(Si)_{63(12)}$, *e*, f – for $(Si)_{664}$. The dashed line – the real part of the intraband conductivity $\sigma_0 = e^2/4\hbar$. The calculations used the settings: $E_f = 0 \ eV$, $kT = 25 \ meV$ and $\hbar\gamma = 10 \ meV$

рой при 0,90 эВ соответствует локальному минимуму между точками Г и К, третий при энергии 0,13 эВ — переходам в точке К.

Расчет показателя преломления

Для исследуемых супракристаллов в диапазоне от 0 до 3 эВ по формуле [19]

$$n = \sqrt{1 + \frac{i\sigma(\omega)}{d\omega\varepsilon_0}}$$

были оценены комплексные показатели преломления $\tilde{n} = n_r + n_i i$ в направлении, параллельном их плоскостям. Толщина кристаллических листов d считалась равной 0,335 нм (на самом деле это расстояние между слоями в графеновой сверхрешетке). На рис. 5 показаны зависимости действительной *n_r* и мнимой *n_i* частей показателя преломления от частоты. Видно, что кремниевые супракристаллы имеют узкие зоны непропускания. Нулевое значение n_r в диапазоне от 1,12 до 1,44 эВ для (Si)₄₄, от 0,36 до 0,50 эВ для (Si)₆₃₍₁₂₎ и от 0,45 до 0,66 эВ для (Si)₆₆₄ показывает, что электромагнитные волны соответствующих энергий, падающие в плоскости супракристаллов, претерпевают полное отражение. Для (Si)₆₆₄ показатель преломления равен 1 в интервале от 2,4 до 3 эВ, а для (Si)₆₃₍₁₂₎ он равен 1 в интервале от 1,86 до 3 эВ, т. е. во всем оптическом диапазоне электромагнитные волны распространяются вдоль двумерного листа без преломления.

Заключение

В работе были исследованы строение энергетических зон и проводимость двумерных кремниевых супракристаллов, а также были рассчитаны для них комплексные показатели преломления. Полученные результаты показывают, что две структуры ((Si)₄₄ и (Si)₆₃₍₁₂₎) являются полуметаллами, а



Рис. 5. Комплексный показатель преломления: a для (Si)₄₄, $b - (Si)_{63(12)}$, $c - (Si)_{664}$. Сплошной линией показана действительная часть n_r , штриховой линией показана мнимая часть n_i Fig. 5. Complex refractive index: $a - for(Si)_{44}$, $b - for(Si)_{63(12)}$, $c - for(Si)_{664}$. The solid line — the real part n_r , dashed line — the imaginary part n_i

(Si)₆₆₄ — узкозонным полупроводником. Ярко выраженные максимумы межзонной проводимости (Si)₆₃₍₁₂₎ и (Si)₆₆₄ на определенных частотах позволяют рассматривать 2D-супракристаллы в качестве материалов для детекторов излучения соответствующих частот. К сожалению, (Si)₄₄ является непрямозонным материалом, а такие, как известно, имеют меньшее применение в оптоэлектронике. Наличие у исследуемых материалов областей полного отражения электромагнитных волн, в том числе и в оптическом диапазоне, позволит использовать их в качестве фильтров.

Полученные результаты в целом показывают о целесообразности синтеза данных материалов.

Автор выражает благодарность Р. А. Браже за обсуждение результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ 2014/232 (проект № 1742).

Список литературы

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang T., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. P. 666–669.

2. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // PNAS. 2005. Vol. 102. P. 10451–10453. 3. Aufray B., Kara A., Vizzini S., et all. Graphene-like silicon

3. Aufray B., Kara A., Vizzini S., et all. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 183102.

4. **Piazza Z. A., Hu H.-S., Li W.-L.** et all. Planar hexagonal B36 as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets // Nature Communications. 2014. Vol. 5. P. 3113.

5. Crespi V. H., Benedict L. X., Cohen M. L., Louie S. G. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. P. R13303—R13305.

6. **Deza M., Fowler P. W., Shtorgin M., Vietze K.** Pentaheptite modifications of the graphite sheet // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2000. Vol. 40. P. 1325–1332. 7. **Terrones H., Terrones M., Hernandes E.** et all. New metallic allotropes of planar and tubular carbon // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 1716–1719.

8. **Baughman R. H., Eckhardt H., Kertesz M.** Structureproperty predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp^2 and sp atoms // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 6687–6700.

9. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 11009–11014.

10. Haley M. M., Brand S. C., Pak J. J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. Vol. 36. P. 836–838.

11. Bucknum M. J., Castro E. A. The squarographites: a lesson in the chemical topology of tessellations in 2- and 3-dimensions // Solid State Sci. 2008. Vol. 10. P. 1245–1251.

12. Браже Р. А., Каренин А. А., Кочаев А. И., Мефтахутдинов Р. М. Упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 7. С. 1406—1408.

13. Браже Р. А., Кочаев А. И., Мефтахутдинов Р. М. Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах // ΦΤΤ. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1614—1617.

14. **Браже Р. А., Кочаев А. И.** Изгибные волны в графене и в 2D-супракристаллах // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 1512—1514.

15. Kochaev A. I., Karenin A. A., Meftakhutdinov R. M. and Brazhe R. A. 2D supracrystals as a promising materials for planar nanoacoustoelectronics // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. Vol. 345. P. 012007.

16. Sheng X.-L., Cui H.-J., Ye F. et all. Octagraphene as versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fullerenes, and hydrogen storage // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 112. 074315.

17. Goodwin L. J. A new tight binding parametrization for carbon // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. Vol. 3. P. 3869–3878.

18. Gillespie B. A., Zhou X. W., Murdik D. A., Wadley H. N. G., Drautz R., Pettifor D. G. Bond-order potential for silicon // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 155207–155217.

19. **Pedersen T. G.** Electric, optical and magnetic properties of nanostructures. Aalborg university, 2015. 339 p.

20. Pedersen T. G., Flindt C., Pedersen J., Jauho A.-P., Mortensen N. A., Pedersen K. Optical properties of grapheme antidote lattices // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 245431.

21. Stauber T., R. Peres N. M., Geim A. K. Optical conductivity of grapheme in the visible region of the spectrum // Phys. Rev. B. 2008.Vol. 78. P. 085432.

R. M. Meftakhutdinov, Ph. D., Associate Professor, mrm@ulstu.ru Ulyanovsk State Technical University

Electronic and Optical Properties of Silicene sp^2 Nanoallotrops

The paper presents studies of the electronic and optical properties of 2-dimentional silicene crystals. Their band structure was calculated by the method of tight binding. The work demonstrated that some of them belong to semimetals and the other — to the narrow banded semiconductors. The optical conductivity of the silicene crystal structures was calculated and estimations of the values of their integrated refractive index were done. Opportunities for application of the indicated structures in nanoelectronics and optoelectronics were outlined.

Keywords: silicene crystals, band structure, nanoelectronics, optoelectronics, graphenelike structures

Introduction

Planar graphene and graphene-like structures are used in nanoelectronics and nanophotonics. Preparation of graphene [1, 2], silicene [3], borophene [4] and other materials, the prediction of new sustainable graphene-like two-dimensional structures such as pentapeptides [5, 6], hakelites [7], graphines [8, 9], grafdines [10], square-graphites [11] and so on, that has created a boom in the building and study of the physical properties of non-naturally occurring nanomaterials. The work explores electronic and optical properties of silicon planar structures called supracrystals, which are de-

fined as crystals, in which the ordered complexes are arranged in the nodes instead of their atoms. Earlier, in [12–14] the carbon supracrystals were studied and show their advantages over well-known graphene were shown, which allows to consider them as very promising materials for nanoelectronics, nanoacoustoelectronics, acoustooptoelectronics and other sectors [15].

Studied structures

The paper considers the sp^2 -nanoallotropes in which there are free electrons. Fig. 1 shows the three types of the studied silicon 2D-supracrystals:

- (Si)₄₄ structure, known as octagraphene [16], comprising four atoms in the elementary cell (shown by dashed line);
- $(Si)_{63(12)}$ includes six atoms in the elementary cell;
- $(Si)_{664}$ with 12 atoms in the elementary cell.

The indices show rotational symmetry. The vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the translation vectors. They and their length are expressed in Table 1 in terms of the interatomic distance *l*. The (Si)₄₄ structure's inter-atomic distance within the square l_1 is greater than between the nearest atoms of the neighboring squares l_2 . The basis vectors of the reciprocal lattices \mathbf{b}_1 and \mathbf{b}_2 are also shown in Table 1.

Fig. 2 shows the Brillouin zones (BZ) for the structures under study. The dashed line shows an alternative BZ (fig. 2, a).

Calculation of the band structure

The band structure of the considered nanocrystals was calculated by the method of strong coupling. To do this, the matrix elements of Hamiltonian were written in the approximation of the interaction only between the nearest neighbors:

$$H_{ij} = V_{pp\pi} \sum_{\substack{\text{nears}\\\text{neighbors}}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)]$$

where \mathbf{R}_i and \mathbf{R}_j — the radius-vectors of the atoms with the numbers *i* and *j*, respectively, \mathbf{k} — the wave vector. The overlap of the wave functions in the construction of the Hamiltonian was not taken into account. Hopping integrals were defined by Goodwin's scheme [17]

$$V_{pp\pi} = V_{pp\pi}^0 \left(\frac{r_0}{l}\right)^n \exp\left(n\left[-\left(\frac{l}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right]\right),$$

where l — the distance between the atoms in the structure under study. The values of the integrals in equilibrium of overlappings $V_{pp\pi}^0$ and other calculation parameters (r_0 , r_c , n and n_c) were taken from [18] and are summarized in Table 2. There are also the results of calculations of the hopping integrals. We can make the conclusions on the base of the data in fig. 3, which shows the power characteristics of the electrons of the structures under study:

- structures $(Si)_{44}$ and $(Si)_{63(12)}$ have a zero bandgap and belong to the semimetals, in what connection $(Si)_{44}$ are the indirect-bandgap, while the valence band and conduction band of $(Si)_{63(12)}$ meet in high symmetry point G;
- (Si)₆₆₄ is a narrow-gap semiconductor with a band gap at the point M, equal to 0,06 eV.

Calculation of conductivity

Full conductivity consists of the interband and intraband $\sigma = \sigma_{inter} + \sigma_{intra}$. The following ratio was used in determining of the interband conductivity [19]

$$\sigma_{inter} = \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega} \sum_{\nu, c} \iint (f(E_{\nu}) - f(E_c)) \times |P_{\nu, c}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_{\nu} - \hbar\omega) d^2k, \qquad (1)$$

where f — Fermi function, m — mass of the electron, e — its charge, ω — frequency, k — wave number. The summing was carried out on the filled valence band (v) and the free zone of conductivity (c). The matrix elements of the momentum operator were defined through the matrix of the Hamiltonian H:

$$\begin{split} |P_{v,c}(\mathbf{k})|^2 &= \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_x | \mathbf{v} \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_y | \mathbf{v} \rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} \left| \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_x} \right| \mathbf{v} \rangle \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} \left| \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_y} \right| \mathbf{v} \rangle \right|^2, \end{split}$$

where c and v — the eigenvectors for the eigenvalues of the Hamiltonian, belonging to the conduction band and the valence band, respectively.

The intraband conductivity is determined by the Drude theory [19]:

$$\sigma_{intra} = \frac{i\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega + i\gamma}.$$

where γ — the damping factor, and ω_p — plasma frequency, determined by the expression [19]

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0} \sum_n \iiint \left(\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \times \delta(E_n(\mathbf{k}) - E) d^2 k f'(E) dE.$$
(2)

The integrals over the wave number in (1) and (2) were calculated by the triangle method [20], which has a faster convergence when compared with others. In the calculation, the integrals over the Brillouin zone were replaced by summation by two-dimensional grids 18×18 (for (Si)₄₄), 16×16 (for (Si)₆₃₍₁₂)) and 20×20 (for (Si)₆₆₄) *k* — points. The calculations were performed

for: $E_f = 0 \text{ eV} (E_f - \text{Fermi energy}), \hbar\gamma = 10 \text{ meV}$ and kT = 25 meV (T = 300 K). The photon energy was taken in the range from 0 to 2 eV for (Si)₄₄, and from 0 to 1 eV for (Si)₆₃₍₁₂₎ and (Si)₆₆₄. The calculation results (fig. 4) show that the interband conductivity of the studied structures is somewhat higher than that of graphene. For example, the calculations of the interband conductivity for the same values of temperature and Fermi energy, give the value $\sigma_{inter}/\sigma_0 = 4$. The static conductivity of the all studied structures at $\hbar\omega = 0$ is substantially less than for the graphene [21].

The analysis of the dependences of the interband conductivity on the frequency of the incident radiation (fig. 4, b, d, f) has revealed the following:

- generation of photoelectrons in the structure of $(Si)_{44}$ begins with the energy of 0,48 eV, which reaches a maximum at 0,61 eV and ends at 1,06 eV, which corresponds to the energy difference between the valence band and the conduction band at the point S (see fig. 3, *a*);
- generation of photoelectrons in the structure of $(Si)_{63(12)}$ begins at near-zero energy of the photons. This is caused by interlocking of the valence band with the conduction band at the point G (see fig. 3, *b*). A small bend at 0,21 eV (fig. 4, *d*) corresponds to transitions at the point M. The maximum conductivity at fig. 3, *b* is observed at 0,27 eV, which corresponds to the interband transitions at the point K;
- (Si)₆₆₄ (fig. 4, *f*) has three peaks: the first, at the energy of 0,06 eV, corresponding to the transitions at the point M (see fig. 3, *c*), the second at 0,90 eV, which corresponds to the local minimum between the points G and K, and the third, at the energy of 0,13 eV, corresponding to the transitions at the point K.

Calculation of the refraction index

The complex refractive index $\tilde{n} = n_r + n_i i$ in the direction parallel to their planes were evaluated for the studied supracrystals ranging from 0 to 3 eV by the formula [19]

$$n = \sqrt{1 + \frac{i\sigma(\omega)}{d\omega\varepsilon_0}}$$

The thickness *d* of the crystalline sheets was considered equal to 0,335 nm (actually, this is distance between the layers in the graphene superlattice). Fig. 5 shows the dependence of the real n_r and imaginary n_i parts of the refractive index from the frequency. It is seen that silicon supracrystals have narrow nontransmission bands. Zero value n_r in the range from 1,12 to 1,44 eV for (Si)₄₄, from 0,36 to 0,50 eV for (Si)₆₃₍₁₂₎, and from 0,45 to 0,66 eV for (Si)₆₆₄ indicates that the electromagnetic waves of the corresponding energies

incoming in the supracrystals' planes undergo total reflection. For $(Si)_{664}$ the refractive index is equal to 1 in the range from 2,4 to 3 eV, while for $(Si)_{63(12)}$ it is equal to 1 in the range of from 1,86 to 3 eV, i.e. the electromagnetic waves propagate along the two-dimensional sheet without refraction in all optical range.

Conclusion

The structure of the energy bands and the conductivity of two-dimensional silicon supracrystals were investigated, as well as the complex refractive indexes for them were calculated. The obtained results show that the two structures ((Si)₄₄ and (Si)₆₃₍₁₂₎) are the semimetals, and (Si)₆₆₄ is the narrow-bandgap semiconductor. The pronounced highs of the interband conductivity for $(Si)_{63(12)}$ and $(Si)_{664}$ at the specific frequencies allow to consider the 2D-supracrystals as the materials for radiation detectors of the corresponding frequencies. Unfortunately, $(Si)_{44}$ is the indirect-bandgap material, that sort of materials has less application in optoelectronics. The presence of the total reflection areas of electromagnetic waves for the studied materials, including those in the optical range, allow to use them as filters.

The author expresses his gratitude to the R. A. Braze for discussing of the results and valuable notes.

The work was performed under the state order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation 2014/232 (project No. 1742).

References

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang T., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669.

2. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals, *PNAS*, 2005, vol. 102, pp. 10451–10453.

3. Aufray B., Kara A., Vizzini S., et all. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene6 *Appl. Phys. Lett*, 2010, vol. 96, pp. 183102.

4. **Piazza Z. A., Hu H.-S., Li W.-L.,** et all. Planar hexagonal B36 as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets, *Nature Communications*, 2014, vol. 5, pp. 3113.

5. Crespi V. H., Benedict L. X., Cohen M. L., Louie S. G. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal, *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 53, pp. R13303–R13305.

6. Deza M., Fowler P. W., Shtorgin M., Vietze K. Pentaheptite modifications of the graphite sheet, *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, 2000, vol. 40, pp. 1325–1332.

7. Terrones H., Terrones M., Hernandes E., et all. New metallic allotropes of planar and tubular carbon, *Phys. Rev. Lett*, 2000, vol. 84, pp. 1716–1719.

8. **Baughman R. H., Eckhardt H., Kertesz M.** Structureproperty predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp^2 and sp atoms, *J. Chem. Phys*, 1987, vol. 87, pp. 6687–6700.

9. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family, *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, pp. 11009–11014. 10. Haley M. M., Brand S. C., Pak J. J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne sub-structures, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 1997, vol. 36, pp. 836–838.

11. Bucknum M. J., Castro E. A. The squarographites: a lesson in the chemical topology of tessellations in 2- and 3-dimensions, *Solid State Sci*, 2008, vol. 10, pp. 1245–1251.

12. Brazhe R. A., Karenin A. A., Kochaev A. I., Meftakhutdinov R. M. Uprugie harakteristiki uglerodnyh 2D suprakrictallov v sravnenii s grafenom, *FTT*, 2011, vol. 53, no. 7, pp. 1406–1408.

13. Brazhe R. A., Kochaev A. I., Meftakhutdinov R. M. Uprugie volny v uglerodnyh 2D suprakrictallah, *FTT*, 2011, vol. 53,

no. 8, pp. 1614—1617.
14. Brazhe R. A., Kochaev A. I. Izgibnye volny v grafene i 2D suprakrictallah, *FTT*, 2012, vol. 54, no. 8, pp. 1512—1514.
15. Kochaev A. I., Karenin A. A., Meftakhutdinov R. M. and

15. Kochaev A. I., Karenin A. A., Meftakhutdinov R. M. and Brazhe R. A. 2D supracrystals as a promising materials for planar nanoacoustoelectronics, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2012, vol. 345, pp. 012007.

16. Sheng X.-L., Cui H.-J., Ye F. et all. Octagraphene as versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fuUerenes, and hydrogen storage, *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, pp. 074315.

17. Goodwin L. J. A new tight binding parametrization for carbon, J. Phys.: Condens. Matter., 1991, vol. 3, pp. 3869–3878.

18. Gillespie B. A., Zhou X. W., Murdik D. A., Wadley H. N. G., Drautz R., Pettifor D. G. Bond-order potential for silicon, *Phys. Rev. B.*, 2007, vol. 75, pp. 155207–155217.

19. Pedersen T. G. Electric, optical and magnetic properties of nanostructures. Aalborg university, 2015. 339 p.

20. Pedersen T. G., Flindt C., Pedersen J., Jauho A.-P., Mortensen N. A., Pedersen K. Optical properties of grapheme antidote lattices, *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 77, pp. 245431.

21. Stauber T., R. Peres N. M., Geim A. K. Optical conductivity of grapheme in the visible region of the spectrum, *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 78, pp. 085432.

УДК 621.319.1

В. В. Крутов, канд. техн. наук, доц., e-mail: v_krutov@mirea.ru, **А. С. Сигов**, акад. РАН, д-р физ.-мат. наук, проф., **А. А. Щука**, д-р техн. наук, проф., Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники

СОЗДАНИЕ МИКРО- И НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕРФЕРИРУЮЩЕГО ГИПЕРЗВУКА

Поступила в редакцию 06.07.2015

Разработан алгоритм расчета технологических параметров формирования регулярных доменных структур акустоинтерференционным методом. Оценены основные технологические параметры применительно к с-ориеитированным пленкам цирконата-титаната свинца. Показано, что использование акустоинтерференционного метода позволяет формировать регулярные доменные структуры в пленках указанного сегнетоэлектрика с рекордно малой продолжительностью технологического цикла $t_C \le 0,25$ мкс.

Ключевые слова: формирование доменных структур, пленки ЦТС, акустоинтерференционный метод, температурная решетка

Введение

Разработка методов формирования регулярных доменных структур (РДС), не требующих применения фотолитографии [1—9], представляет особый интерес для их массового производства. Методы формирования РДС, основанные на сканировании зонда атомного силового микроскопа или электронного луча по поверхности сегнетоэлектрика. требуют большой продолжительности технологического цикла из-за последовательного характера процесса сканирования, а также обеспечивают лишь неглубокое прорастание доменов [1—4].

Существенным преимуществом методов, основанных на термоинтерференционном принципе [9], является предельно малая продолжительность технологического цикла, соизмеримая с временем переключения доменов электрическим полем, а также возможность создавать РДС в объемных кристаллах сегнетоэлектриков. При этом данный принцип позволяет создавать РДС типа "side-by-side" с субмикрометровым пространственным периодом. Например, использование интерферирующих лазерных пучков позволило сформировать РДС с периодом 0,7 мкм [5]. Вместе с тем, лазерное облучение сопровождается генерацией фотоиндуцированных носителей заряда, что приводит к нежелательным эффектам, к таким, например, как деструкция температурной решетки за счет тепловыделения рекомбинирующими носителями за пределами пучностей интерференционной картины. Устранение подобных нежелательных эффектов особенно важно при формировании РДС с малым периодом.

Для предотвращения неконтролируемого роста концентрации носителей, а также в целях минимизации продолжительности технологического цикла нами разрабатывается технология [6—8], основан-

ная на использовании температурной решетки, наведенной интерферирующими гиперзвуковыми пучками, падающими из жидкой среды на + с-поверхность сегнетоэлектрика (акустоинтерференционный метод). Действительно, воздействие гиперзвуковых волн на кристалл не приводит к повышению концентрации носителей заряда благодаря тому, что энергия кванта гиперзвука на 5...6 порядков меньше энергии кванта оптического излучения. Акустоинтерференционный метод локального переключения доменов однородным электрическим полем является одним из путей реализации термоинтерференционного принципа [9]. В основу данного метода положен экспериментально проверенный факт, обнаруженный в работах независимых авторов [10, 11]. Установлено, что процесс инвертирования доменов электрическим полем начинается с зародышеобразования доменов на + с-поверхности сегнетоэлектрика, распространяясь по направлению к -с-поверхности.

С учетом данной особенности зародышеобразования доменов в рассматриваемой ниже технологической установке облучение интерферирующими пучками осуществляется именно +*c*-поверхности сегнетоэлектрика.

Технологическая установка для формирования РДС

Действие технологической установки основано на комбинированном воздействии двух импульсов: интерференционного и инвертирующего. Рабочий участок технологической установки показан на рисунке (электрическая схема и схема мониторинга прорастания доменов не показаны).

В объеме сегнетоэлектрика 1 на участке, прилегающем к интерференционной картине, формируется РДС за счет локального переключения доменов однородным электрическим полем. При этом используется жидкая электропроводящая поглощающая пленка *6*, контактирующая с +*c*-поверхностью 8 сегнетоэлектрика. Пленка 6 выполняет функцию электрода для подачи напряжения U_C, осуществляющего локальное переключение спонтанной поляризации P_S на температурной решетке. Радиоимпульс подается на вход излучателей 4 продольных акустических волн, интерферирующих в области перекрытия пучков. При этом температурная решетка создается на участке пленки 6, охваченном интерференционной картиной (коэффициент поглощения звука в жидкой пленке значительно превышает таковой в звукопроводе 3). Благодаря непосредственному контакту с +с-поверхностью происходит трансляция температурной решетки в зародышеобразующий слой 7 сегнетоэлектрика за счет теплопередачи. К обеим с-поверхностям 8 и 11 подключается напряжение U_C



Участок технологической установки для формирования РДС тиna "side-by-side"



для селективной переориентации доменов под нагретыми участками в пучностях интерференционной картины. При этом для передачи потенциала от электрода $10 \, \text{к} - c$ -поверхности через жидкость 5 последняя также должна быть электропроводящей (возможен также вариант "сегнетоэлектрик на твердой проводящей подложке").

Звукопровод акустического блока 3 с двумя излучателями 4 изготовлен из материала с малым коэффициентом затухания акустических волн. Составные части схемы прижаты к кристаллу сегнетоэлектрика через уплотнительные кольца 2 (резиновые манжеты) с помощью струбцины 9. Для поддержания постоянной толщины жидкой пленки 6 в условиях возможных вибраций конструкции и, следовательно, для обеспечения стабильности интерференционной картины, на акустическом блоке 3 предусмотрены ограничительные выступы.

Данная установка предназначена для формирования РДС как в объемных сегнетоэлектриках *c*-среза, так и в сегнетоэлектрических *c*-ориентированных пленках.

Алгоритм расчета технологических параметров и численные оценки

При формировании РДС акустоинтерференционным методом целесообразно использовать следующий алгоритм расчета основных технологических параметров. Пусть требуется сформировать РДС с периодом *d*, шириной *b* и длиной *a*. Для обеспечения трансляции температурной решетки с поглощающей пленки *b* (см. рисунок) на *Z*-поверхность необходимо, чтобы толщина пленки удовлетворяла условию $\delta \ll d$. Пусть, например, $\delta \approx d/8$. Учитывая, что интенсивность волны затухает по закону Бугера, а также что необходима трансляция температурной решетки на поверхность сегнетоэлектрика, выбираем пленку толщиной, приблизительно равной толщине скин-слоя. В этом случае коэффициент поглощения гиперзвука α в материале пленки определяется по формуле

$$\alpha \approx 8/d. \tag{1}$$

В качестве материала жидкой проводящей пленки выбираем водный раствор LiCl. Для данного материала известен коэффициент пропорциональности A частотной зависимости показателя поглощения акустических волн $\alpha = Af^2$. С учетом формулы (1) определяется необходимая частота гиперзвука

$$f \approx \sqrt{8/(dA)} \,. \tag{2}$$

Известно, что период *d* интерференционной картины, создаваемой двумя пучками, распространяющимися под углом 2β друг к другу, определяется формулой

$$d = \lambda / (2 \sin \beta). \tag{3}$$

Тогда угол падения β пучков на поглощающую пленку-электрод оценивается по формуле

$$\sin\beta \approx v_{SS} A f / \sqrt{256} , \qquad (4)$$

где *v_{SS}* — скорость гиперзвука в звукопроводе акустического блока.

Длина апертуры каждого пьезоизлучателя

$$p \approx a \sqrt{1 - A v_{SS}^2 / (32d)} \,. \tag{5}$$

Длина L звукопровода акустического блока

$$L \approx \frac{p}{v_{SS}} \sqrt{8d/A} \,. \tag{6}$$

Длительность интерференционного импульса (для адиабатического нагрева в пучностях) должна быть много меньше времени релаксации температурной решетки ($t_{\rm H} \ll \tau_d \approx d^2/\chi$) и оценивается по следующей формуле:

$$t_{\rm H} \approx 0.1 d^2 / \chi, \tag{7}$$

где χ — коэффициент температуропроводности сегнетоэлектрика.

Значение $t_{\rm M}$ корректируется с учетом условия квазигармоничности $t_{\rm M} \gg 1/f$.

Падающая на поглощающую пленку-электрод мощность акустического импульса (обеспечивающая адиабатический нагрев в пучностях) вычисляется с помощью следующего выражения [7]:

$$P_{I} \approx \frac{\rho_{a} C_{a} \chi \Delta TS}{1, 6(1-R)d} \left(1 + \frac{8 z C \rho}{d C_{a} \rho_{a}} \right), \tag{8}$$

где C_a , ρ_a — удельная теплоемкость и плотность поглощающей пленки-электрода соответственно; C, ρ — удельная теплоемкость и плотность сегнетоэлектрика соответственно; z — толщина зародышеобразующего слоя сегнетоэлектрика (для сегнетоэлектрических пленок — толщина пленки); R — коэффициент отражения от поглощающей пленки; ΔT — приращение температуры в температурной решетке; S — площадь РДС, равная S = ab.

Данное выражение учитывает как затраты энергии на локальный нагрев поглощающей пленкиэлектрода (в пучностях интерференционной картины), так и энергозатраты на трансляцию температурной решетки в зародышеобразующий слой сегнетоэлектрика (за счет теплопередачи).

Импульсная мощность P_G генератора СВЧ колебаний, подаваемая на вход пьезоизлучателей, вычисляется по следующей формуле [6]:

$$P_G \approx \frac{P_I \exp(2A_{SS} f^2 L)}{\eta \left[1 - \left(\frac{K_{SW} - 1}{K_{SW} + 1}\right)^2\right]},\tag{9}$$

где K_{SW} , η — коэффициент стоячей волны в радиотракте и эффективность преобразования электрической энергии в акустическую соответственно; A_{SS} — коэффициент пропорциональности частотной зависимости показателя поглощения гиперзвука для материала звукопровода.

Данное выражение учитывает потери акустической энергии в звукопроводе, а также потери преобразования электрической энергии в акустическую (как диссипагивные, так и потери на отражение электромагнитной волны от пьезоизлучателей).

Вышеизложенный алгоритм был использован для расчета основных технологических параметров формирования РДС в эпитаксиальных с-ориентированных пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС), нанесенных на проводящую подложку. РДС, сформированные в указанных пленках, находят применение, например, в акустоэлектронике, в частности, для создания акустических фильтров СВЧ [1]. Результаты расчетов для РДС шириной b = 25 мкм с числом периодов N = 20 представлены в таблице для двух значений пространственного периода d = 0.8; 1,2 мкм (данные значения соответствуют РДС, сформированной авторами [1] методом сканирования зонда атомного силового микроскопа в пленках ЦТС толщиной 0,2 мкм). В качестве материала жидкой поглощающей пленкиэлектрода в наших расчетах использован водный раствор LiCl, обладающий низким коэффициентом температуропроводности (0,14 \cdot 10⁻⁶ м²/с). который значительно превышает значение данного параметра для сегнетоэлектриков. Материал звукопровода — плавленый кварц. В расчетах исполь-

Основные технологические параметры формирования РДС в пленках ЦТС

The main technological parameters of R	RDP forming	in the LZT fi	ilms
--	-------------	---------------	------

Период РДС, мкм <i>Period</i> RDP, µm	Частота гиперзвука, ГГц Frequency of hypersound, GHz	Длитель- ность имп. гиперзвука, мкс Duration of hypersound pulse, µs	Длина звуко- провода L, мкм Length of acoustic transmission line L, µm	Толщина жидкого эл-да, мкм Thickness of liquid elec- trode, µm	Эфф-ть преобразова ния η <i>Transforma-</i> <i>tion efficiency</i> η	Коэфф. стоячей волны на входе пьезо- излучателя K_{SW} Standing wave ration at piezo oscillator's in- put K_{SW}	Мощность гиперзвука на входе в жидкий электрод P _I , BT Power of hypersound at the input of the liquid electrode P _I , W	Мощность радио- импульса на входе пьезо- излучателя P_G , Вт Power of radio pulse at the input of the piezo oscilla- tor P_G , W
d = 1,2 $d = 0,8$	14,9	0,2	71	0,15	0,4	1,3	0,015	0,063
	18,3	0,09	38	0,1	0,3	1,4	0,019	0,094

зовались следующие значения параметров [12, 13]: $A \approx 29.9 \cdot 10^{-15}$ Нп · c²/м, $v_{SS} = 5.96 \cdot 10^3$ м/с, $A_{SS} \approx 0.015 \cdot 10^{-15}$ Нп · c²/м, $\chi = 0.7 \cdot 10^{-6}$ м²/с, C = 300 Дж · кг⁻¹ · K⁻¹, $\rho = 7.6 \cdot 10^{-3}$ кг · м⁻³, $C_a = 3800$ Дж · кг⁻¹ · K⁻¹, $\rho_a = 1.05 \cdot 10^3$ кг · м⁻³, R = 0.5, $\Delta T = 5$ К.

Из таблицы видно, что мощность радиоимпульса P_G на входе пьезоизлучателей не превышает 0,1 Вт. Необходимо отметить, что мощность P_G во избежание пробоя не должна превышать порогового значения. Это особенно важно для пьезоизлучателей гигагерцового диапазона, толщина пьезослоя которых весьма мала. Пороговое значение мощности пробоя зависит от материала пьезослоя, его толщины и других параметров, что является предметом специальных исследований.

Из формул (8) и (9) следует, что уменьшение P_G возможно, в частности, за счет уменьшения приращения температуры ΔT . Локальное переключение доменов при малых ΔT возможно на участках с сильной зависимостью коэрцитивного поля от температуры. Как показывают результаты исследования ЦТС [14], радикальное уменьшение ΔT возможно вблизи точки Кюри, где скорость изменения коэрцитивного поля максимальна.

Уменьшение мощности P_G , как следует из формулы (9), возможно также путем уменьшения рабочей частоты f, длины L и коэффициента поглощения A_{SS} звукопровода. Кроме того, уменьшение мощности P_G возможно путем повышения эффективности преобразования η , уменьшения площади S, а также уменьшения потерь на отражение радиоимпульса от пьезоизлучателя (с помощью уменьшения коэффициента стоячей волны K_{SW} в радиотракте путем согласования импедансов).

Как видно из формулы (2), уменьшение частоты f (при заданном периоде d) возможно за счет увеличения коэффициента *А* поглощающей пленки (путем выбора соответствующего раствора электролита, концентрации растворенного вещества и рабочей температуры).

Время релаксации температурной решетки равно $\tau_d \approx d^2/\chi$ и в наших расчетах для периода $d \approx (0,8...1,2)$ мкм составляет $\tau_d \approx (1...2)$ мкс, т. е. значительно превышает длительность инвертирующего импульса, которая в пленках ЦТС составляет $t_S \leq 50$ нс. Следовательно, температурная решетка сохраняется на протяжении всего инвертирующего импульса. При этом продолжительность технологического цикла (комбинированного воздействия интерференционного и инвертирующего импульсов) равна $t_C \approx t_{\rm H} + t_S \leq 0,25$ мкс.

Оценим удлинение образца за счет теплового расширения. Для ЦТС коэффициент теплового расширения $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [13]. Тогда для температурной решетки с приращением температуры в пучностях $\Delta T = 5$ К относительное удлинение $\Delta a/a \approx \alpha \Delta T/2 \approx 0,47 \cdot 10^{-5}$. Для РДС длиной $a \approx 20$ мкм (используемой в расчетах) удлинение составляет $\Delta a \approx 10^{-10}$ м. Полученное значение на четыре порядка меньше значений периода РДС, приведенных в таблице.

Заключение

Разработан алгоритм расчета технологических параметров формирования РДС акустоинтерференционным методом и оценены основные технологические параметры применительно к *с*-ориентированным пленкам ЦТС на проводящей подложке. Кроме того, рассмотрены некоторые способы уменьшения требуемой мощности СВЧ колебаний, подаваемых на вход излучателей гиперзвука в технологических установках подобного типа.

Существенным преимуществом данной технологии (свободной от необходимости применения

фотолитографии, а также от сканирования поверхности зондом) является малая продолжительность технологического цикла, соизмеримая с временем переключения доменов электрическим полем в сегнетоэлектрике. Учитывая, что время переключения доменов в пленках ЦТС весьма мало, есть основание ожидать рекордно малой продолжительности технологического цикла при формировании РДС акустоинтерференционным методом.

Как нам известно, промышленность не выпускает готовые электроакустические блоки с интерферирующими под заданным углом гиперзвуковыми пучками, поэтому проведение подобных уникальных экспериментов в лабораторных условиях весьма затруднительно. Вместе с тем, в рамках инновационного проекта, ориентированного на массовое производство РДС, затраты на изготовление подобных электроакустических блоков могут быть оправданы.

Список литературы

1. **Kumar A. K., Paruch P. S., Triscone J.** High-frequency surface acoustic wave device based on thin-film piezoelectric interdigital transducers // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 1757–1759.

2. Shur V. Ya., levlev A. V., Nikolaeva E. V., Shishkin E. I., Neradovskiy M. M. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 052017 (5).

3. Volk T. R., Simagina L. V., Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Ivleva L. I. Ferroelectric microdomains and microdomain arrays recorded in strontium-barium niobate crystals in the field of atomic force microscope // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 042010.

4. Коханчик Л. С., Иржак Д. В. Формирование регулярных доменных структур и особенности переключения спонтанной поляризации в кристаллах танталата лития при дискретном облучении электронами // ФТТ. 2010. Т. 52, № 2. С. 285–289. 5. Sones C. L., Muir A. C., Ying Y. J., et al. Precision nanoscale domain engineering of lithium niobate via UV laser induced inhibition of poling // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 072905 (3).

6. Крутов В. В., Сигов А. С., Щука А. А., Косинов А. А. Технологические параметры формирования сегнетоэлектрических микро- и нанодоменных структур акустоинтерференционным методом // Междунар. научно-техн. конф. "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения" (INTERMATIC—2013), 2—6 декабря 2013, Москва. Ч. 1. С. 139—142.

7. **Крутов В. В., Сигов А. С., Щука А. А.** Акустоинтерференционный метод формирования микро- и нанодоменных структур в сегнетоэлектриках // IV Междунар. научно-техн. конф. "Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники". ПГУ, Пенза, 4—6 июня, 2013. Пенза: ПГУ. 2013. С. 5–8.

8. Krutov V. V., Mikhalevich V. G., Sigov A. S., Shchuka A. A., Zasovin E. A. Periodical poling in ferroelectrics on temperature grids in presence of acoustic waves // The Third International Symposium "Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics", Ekaterinburg, Sept. 13–18, 2009. P. 88–89.

9. Крутов В. В., Засовин Э. А., Михалевич В. Г., Сигов А. С., Щука А. А. Термоинтерференционный принцип формирования регулярных доменных структур в сегнетоэлектриках // Радиотехника. 2007. № 9. С. 5—10.

10. **Евланова Н. Ф.** Доменная структура кристалла ниобата лития. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, МГУ, 1978.

11. **Yamada M., Nada N., Saitoh M., Watanabe K.** First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. N. 5. P. 435–437.

12. **Kasper G., Tamm K.** Sound propagation at GHz frequencies in aqueous LiCl solutions // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, N. 9. P. 5279–5289.

13. Каллаев С. Н., Омаров З. М., Билалов А. Р., Рабаданов М. Х., Садыков С. А., Борманис К. Особенности теплофизических свойств релаксорной керамики на основе цирконата-титаната свинца // ФТТ. 2009/ Т. 51. Вып. 7. С. 1436—1438.

14. Сидоркин А. С., Нестеренко Л. П., Рябцев С. В., Сидоркин А. А. Частотная зависимость коэрцитивного поля и внутреннего поля смещения в тонких сегнетоэлектрических пленках // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1277—1279.

V. V. Krutov, Associate Professor, v_krutov@mirea.ru, **A. S. Sigov**, Professor, **A. A. Shchuka**, Professor, Moscow State Technical University of Radio Engineering, Electronics and Automation

Formation of Micro- and Nanodomain Structures in Ferroelectrics with the Use of Hypersound Interference

The algorithm for calculating the technological parameters of formation of domain structures in ferroelectrics by the acousticinterference method is developed. The basic parameters for c-axis-oriented PZT films grown on metallic substrates are estimated. It is shown that the use of the acoustic-interference method allows one to form regular domain structures in PZT films with recordbreaking short work cycle duration $t \le 0.25 \ \mu s$.

Keywords: formation of domain structures, PZT films, acoustic-interference method, temperature lattice

Introduction

Formation of the regular domain patterns (RDP), which do not require the use of photolithography [1-9], is of particular interest for their mass production. Methods of RDP formation, based on probe's scanning by an atomic force microscope or an electron beam on

the surface of the ferroelectric, require long duration of the technological cycle due to the sequential nature of the scan, as well as provide a shallow germination of domains [1-4].

A significant advantage of thermionic principle [9] is the extremely short duration of the technological cycle, commensurable with the domains switching time by an electric field, the ability to create RDP in bulk ferroelectric crystals. This principle allows you to create the RDP of "side-by-side" type with submicrometer spatial period. For example, use of the interfering laser beams allowed to form RDP with period of 0,7 μ m [5]. However, laser irradiation is accompanied by generation of photoinduced charge carriers, which leads to undesirable effects, such as destruction of the temperature lattice due to heat emission by recombining carriers outside the antinodes of the interference pattern. Elimination of such adverse effects is particularly important in formation of the RDP with a small period.

To prevent the uncontrolled growth of the carriers' concentration, as well as to minimize the duration of the technological cycle, we develop technology [6-8]on the use of the temperature lattice, induced by the interfering hypersonic beams, falling from the liquid medium on the +c-surface of the ferroelectric (acousto-interferential method). Indeed, the impact of hypersonic waves on the crystal does not increase the concentration of charge carriers due to the fact that the photon energy of hypersound by 5–6 orders lower than the photon energy of the optical radiation. The acousto-interferential method of local switching of domains by uniform electric field is one of the ways of implementing of the thermo-interferential principle [9]. It is based on experimentally proven fact found in [10, 11]. It was found that the domains inverting by electric field starts with a nucleation of domains on +c-surface of the ferroelectric, extending to -c-surface.

In view of this feature, the nucleation of domains, in the process unit discussed below the radiation by the interfering beams is carried out on +c-surface of the ferroelectric.

Technological unit for RDP formation

Action of the technological unit is based on the combined action of two pulses: interference and inverting. The working area of the technological unit is shown in fig. (electrical circuit and monitoring diagram of domains germination are not shown).

RDP becomes formed in the volume of the ferroelectric I in the area adjacent to the interference pattern by means of local domains switching by uniform electric field. It uses liquid conductive absorbing film 6, contacting with the +c-surface area of ferroelectric 9. The film 6 functions as an electrode for applying of a voltage U_C , performing local switching of the spontaneous polarization P_S on the temperature lattice. Radioimpulse signal is fed to the input of the emitters 4 of the longitudinal acoustic waves interfering into the overlap regions of the beams. The thermal lattice is created on the site of the film 6 covered by the interference pattern (the sound absorption coefficient in the liquid film is much higher than that of the acoustic line 3). A transfer of the temperature lattice in to nucleating layer 7 of the ferroelectric due to heat transfer occurs through contact with a +c-surface area. The voltage U_C is connected to both with *c*-surfaces 8 and 11 for selective reorientation of domains under the heated areas in the antinodes of the interference pattern. To transfer the potential from the electrode 10 to -c-surface through the liquid 5, the latter also must be electrically conductive (the "ferroelectric on a solid conductive substrate" is possible).

An acoustic transmission line of the acoustic unit 3 with two emitters 4 is made of a material with low attenuation ratio of ultrasonic waves. The components of the circuit are pressed to the ferroelectric crystal through two tightening rings 2 (rubber sleeves) with a clamp 9. The acoustic unit 3 includes limiting projections to maintain a constant thickness of the liquid film 6 in a possible vibrations of the construction and to ensure the stability of the interference pattern.

This technological unit is designed to form RDP in bulk ferroelectrics of *c*-cuts as well as in a ferroelectric *c*-oriented films.

The algorithm of calculation of technological parameters and the numerical evaluations

In forming of RDP by acoustic-interference method, it is appropriate to use an algorithm of calculating of the basic technological parameters. Let's suppose you want to generate RDP with a period *d*, width *b* and length *a*. To ensure the translation of the temperature lattice from an absorbing film 6 (see fig.) on the *Z*-surface, it is necessary that the film thickness satisfy the condition $\delta \ll d$. Let's suppose, for example, $\delta \approx d/8$. Taken into account that the intensity of the wave is damped by Buger law, and the need to broadcast the temperature lattice on the surface of the ferroelectric, we select the film with the thickness approximately equal to the thickness of the skin layer. In this case, the absorption coefficient of hypersound α in the material of the film is determined by the formula

$$\alpha \approx 8/d. \tag{1}$$

The aqueous solution of LiCl is chosen as material of the liquid conductive film. The proportionality factor A of frequency dependence of the absorption coefficient of acoustic waves $\alpha = Af^2$ is known for this material. In view of (1), the desired hypersound frequency is determined by the following formula

$$f \approx \sqrt{8/(dA)}$$
 (2)

It is known that the period *d* of the interference pattern produced by two beams propagating at angles 2β to each other is defined by the formula

$$d = \lambda / (2 \sin \beta). \tag{3}$$

Then the angle of incidence β of the beams on the absorbing film-electrode is estimated by the formula

$$\sin\beta \approx v_{SS} A f / \sqrt{256} , \qquad (4)$$

where v_{SS} — the speed of hypersound in the acoustic transmission line of the acoustic block.

The length of each aperture of a piezo-oscillator is

$$p \approx a_{\sqrt{1 - Av_{SS}^2/(32d)}}.$$
 (5)

The length of the acoustic transmission line of the acoustic block

$$L \approx \frac{p}{v_{SS}} \sqrt{8d/A} \,. \tag{6}$$

The duration of the interference pulse $t_{\rm M}$ (for adiabatic heating in the antinodes) should be much less than the relaxation time of the thermal lattice ($t_{\rm M} \ll \tau_d \approx d^2/\chi$) and is estimated by the following formula

$$t_{\rm H} \approx 0.1 d^2 / \chi, \tag{7}$$

where χ – coefficient of ferroelectric's thermometric conductivity.

 t_{μ} is adjusted taking into account the conditions of quasi-harmonicity $t_{\mu} \gg 1/f$.

The power of an acoustic pulse falling on the absorbing film-electrode (providing adiabatic heating in the antinodes) is calculated using the expression [7]

$$P_{I} \approx \frac{\rho_{a} C_{a} \chi \Delta TS}{1, 6(1-R)d} \left(1 + \frac{8z C\rho}{dC_{a} \rho_{a}} \right), \tag{8}$$

where C_a , ρ_a — the specific heat capacity and density of the absorbing film-electrode, respectively; C, ρ specific heat capacity and density of the ferroelectric, respectively; z — the thickness of the nucleating layer of ferroelectric (for ferroelectric films — its thickness); R — the reflection coefficient from an absorbing film; ΔT — the increase of temperature in the temperature grid; S — RDP square, equal to S = ab.

The expression takes into account the energy costs for local heating of the absorbing film-electrode (in the antinodes of the interference pattern) and for transfer of the temperature lattice in the nucleating layer of the ferroelectric (due to heat transfer).

Pulse power P_G of the microwave oscillations generator fed to the input of piezo oscillators is calculated by the formula [6]

$$P_G \approx \frac{P_I \exp(2A_{SS} f^2 L)}{\eta \left[1 - \left(\frac{K_{SW} - 1}{K_{SW} + 1}\right)^2\right]},\tag{9}$$

where K_{SW} , η — standing-wave ratio in the radio link and the efficiency of conversion of the electrical energy into the acoustic energy, respectively; A_{SS} — proportionality factor of the frequency dependence of the hypersound absorption coefficient of acoustic transmission line material.

This expression takes into account the losses of the acoustic energy in the acoustic transmission line, as well as the conversions of the electrical energy into the acoustic energy (dissipation and reflection losses of electromagnetic wave from the piezo oscillators).

The above mentioned algorithm is used to calculate the basic technological parameters of RDP formation in the epitaxial *c*-oriented films of lead zirconate titanate (LZT), deposited on the conductive substrate. RDPs, formed in these films, find an application in acoustoelectronics, in particular for creating of acoustic microwave filters [1]. The results of calculations for RDPs with the width of $b = 25 \,\mu\text{m}$ and the number of periods of N = 20 are shown in the table for two values of the spatial period d = 0.8; 1.2 µm (the values correspond to the RDP, formed in [1] by a method of scanning of probe by an atomic force microscope in LZT films with the thickness of $0,2 \mu m$). The aqueous solution of LiCl material is used as the liquid-absorbing film-electrode in our calculations, which has a low coefficient of thermometric conductivity $(0,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$, which significantly exceeds the value of this parameter for ferroelectrics. The material of the acoustic transmission line is fused silica. The calculations used the values of the settings [12, 13]: $A \approx 29.9 \cdot 10^{-5}$ Np \cdot s²/m, $v_{SS} = 5.96 \cdot 10^3$ m/s, $A_{SS} \approx 0.015 \cdot 10^{-15}$ Np \cdot s²/m, $\chi = 0.7 \cdot 10^{-6}$ m²/s, C = 300 J \cdot kg⁻¹ \cdot K⁻¹, $\rho =$ $= 7.6 \cdot 10^3$ kg \cdot m⁻³, $C_a = 3800$ J \cdot kg⁻¹ \cdot K⁻¹, $\rho_a =$ $= 1.05 \cdot 10^3$ kg \cdot m⁻³, R = 0.5, $\Delta T = 5$ K.

It is seen that the power of the radio pulse P_G at the input of the piezo oscillators does not exceeds 0,1 W. It should be noted that for the avoidance of the breakdown it should not exceed a threshold value. This is especially important for the piezo oscillators of the gigahertz range, which piezolayer's thickness is quite small. The threshold value of the breakdown power depends on the piezolayer material, its thickness and other parameters, that is the subject of additional special research.

From formulas (8) and (9) follows, that reduction of P_G is possible, in particular by reducing of the temperature increment ΔT . The local switching of domains at small ΔT is possible in areas with a strong dependence of the coercive field on a temperature. As the studies of LZT films show [14], a radical reduction of ΔT is possible near the Curie point where the rate of change of the coercive field is maximal.

Reducing of power P_G , as follows from the formula (9) is also possible via decrease of the operating frequency *f*, the length *L* and absorption coefficient A_{SS} of an acoustic transmission line. In addition, the reduc-

tion in power P_G is also possible via increase of the conversion efficiency η , decrease in the area S, as well as decrease in reflection losses of the radio pulse from piezo oscillator (by reducing of the standing wave ratio K_{SW} in the radio link by impedances matching).

As can be seen from the formula (2), decrease of f (for a given period d) is possible by increasing of the ratio A of the absorbing film (the choice of an appropriate electrolyte solution, the concentration of dissolved substance and the operating temperature).

The relaxation time of the temperature lattice is equal to $\tau_d \approx d^2/\chi$ and in our calculations for the period $d \approx (0,8...1,2) \ \mu m$ is $\tau_d \approx (1-2) \ \mu s$, i.e. much longer than the length of the inversion pulse, which in LZT films is equal to $t_S \leq 50$ ns. Consequently, the temperature lattice is maintained throughout the whole inversion pulse. The duration of the technological cycle (the combined affection of the interference and inverting pulses) is equal to $t_C \approx t_{\rm H} + t_S \leq 0,25 \ \mu s$.

Let's estimate the elongation of the sample due to the thermal expansion. For LZT, the coefficient of thermal expansion is equal to $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13]. Then, for the temperature lattice temperature with the temperature increment in the antinodes $\Delta T = 5 \text{ K}$, the relative elongation is $\Delta a/a \approx \alpha \Delta T/2 \approx 0.47 \cdot 10^{-5}$. For RDP with the length of $a \approx 20 \text{ µm}$ (used in calculations), the elongation is $\Delta a \approx 10^{-10} \text{ m}$. The obtained value by four orders of magnitude is less than the period of RDP, given in the table.

Conclusion

An algorithm for calculating of the parameters of RDP formation by acousto-interferential method is developed and the main technological parameters in the context to the *c*-oriented LZT films on a conductive substrate are evaluated. Certain ways of reducing of the required power microwave oscillations fed to the input of the hypersonic emitters in processing plants of this type were examined.

The advantage of the described technology (free from the need for use of a photolithography, scanning of a surface by probe) is the short duration of the technological cycle, commensurate with the domain's switching time by an electric field in the ferroelectric. Taking into account that the domains' switching time in LZT films is very small, there is reason to expect a record-short duration of the technological cycle in RDP formation by acousto-interferential method.

As we know, the industry does not produce readymade electro-acoustical blocks with the hypersonic beams interfering at a predetermined angle, so realization of such unique experiments in laboratory conditions is very difficult. However, in the framework of an innovative project focused on mass production of RDP, the manufacturing costs of such electro-blocks can be justified.

References

1. Kumar A. K., Paruch P. S., Triscone J. High-frequency surface acoustic wave device based on thin-film piezoelectric interdigital transducers, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, pp. 1757–1759.

2. Shur V. Ya., Ievlev A. V., Nikolaeva E. V., Shishkin E. I., Neradovskiy M. M. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate, *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, pp. 052017 (5).

3. Volk T. R., Simagina L. V., Gainutdinov R. V., Tolstikhina A. L., Ivleva L. I. Ferroelectric microdomains and microdomain arrays recorded in strontium-barium niobate crystals in the field of atomic force microscope, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 108, pp. 042010.

4. Kokhanchik L. S., Irzhak D. V. Formirovanie regulyamykh domennykh struktur i osobennosti pereklyucheniya spontannoi polyarizatsii v kristallakh tantalata litiya pri diskretnom obluchenii elektronami, *FTT*, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 285–289.

5. Sones C. L., Muir A. C., Ying Y. J. et al. Precision nanoscale domain engineering of lithium niobate via UV laser induced inhibition of poling, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, pp. 072905 (3).

6. **Krutov V. V., Sigov A. S., Shchuka A. A., Kosinov A. A.** Tekhnologicheskie parametry formirovaniya segnetoelektricheskikh mikro- i nanodomennykh struktur akustointerferentsionnym metodom, *Intern, scientific and engineering. Conf. "Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya" (INTERMATIC-2013)*, 2–6 dekabrya 2013, Moscow, Ch. 1, pp. 139–142.

7. Krutov V. V., Sigov A. S., Shchuka A. A. Akustointerferentsionnyi metod formirovaniya mikro- i nanodomennykh struktur v segnetoelektrikakh, *IV Intern. scientific and engineering. Conf. "Metody sozdaniya, issledovaniya mikro-, nanosistem i ekonomicheskie aspekty mikro-, nanoelektroniki"*, PGU. Penza, 4–6 iyunya, 2013, pp. 5–8.

8. Krutov V. V., Mikhalevich V. G., Sigov A. S., Shchuka A. A., Zasovin E. A. Periodical poling in ferroelectrics on temperature grids in presence of acoustic waves, *The Third International Symposium "Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics*", Ekaterinburg, Sept. 13–18, 2009, pp. 88–89.

9. Krutov V. V., Zasovin E. A., Mikhalevich V. G., Sigov A. S., Shchuka A. A. Termointerferentsionnyi printsip formirovaniya regulyamykh domennykh struktur v segnetoelektrikakh, *Radiotekhnika*, 2007, no. 9, pp. 5–10.

10. Evlanova N. F. Domennaya struktura kristalla niobata litiya: Diss. na soisk. uch. st. k. f-m. n. MGU, 1978.

11. Yamada M., Nada N, Saitoh M., Watanabe K. First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 5, pp. 435–437.

12. Kasper G., Tamm K. Sound propagation at GHz frequencies in aqueous LiCl solutions, *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, no. 9, pp. 5279–5289.

13. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Bilalov A. R., Rabadanov M. Kh., Sadykov S. A., Bormanis K. Osobennosti teplofizicheskikh svoistv relaksornoi keramiki na osnove tsirkonata-titanata svintsa, *FTT*, 2009, vol. 51, iss. 7, pp. 1436–1438.

14. Sidorkin A. S., Nesterenko L. P., Ryabtsev S. V., Sidorkin A. A. Chastotnaya zavisimost' koertsitivnogo polya i vnutrennego polya smeshcheniya v tonkikh segnetoelektricheskikh plenkakh, *FTT*, 2009, vol. 51, iss. 7, pp. 1277–1279.

Элементы MHCT Micro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 621.315

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

СТАТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И УПРУГИЕ ПОДАТЛИВОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОАКТЮАТОРОВ НАНО- И МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ

Поступила в редакцию 03.06.2015

Получены диаграммы сжатия и упругие податливости многослойных пьезоактюаторов. Увеличение диапазона перемещений до нескольких десятков микрометров достигается при применении многослойного пьезоактюатора, который выполняется в виде составного, блочного, секционного пьезоактюатора. Применение многослойных пьезоактюаторов для нано- и микроперемещений перспективно в нанотехнологии, нанобиологии, фотонике, энергетике, микроэлектронике и астрономии для прецизионного совмещения, компенсации температурных и гравитационных деформаций. Определено изменение упругих податливостей пьезоактюаторов при постоянной индукции и при постоянной напряженности электрического поля в многослойном пьезоактюаторе. Исследованы статические механические и регулировочные характеристики многослойных пьезоактюаторов нано- и микроперемещений.

Ключевые слова: многослойный пьезоактюатор, нано- и микроперемещения, деформация, диаграммы сжатия, упругая податливость, механические и регулировочные характеристики

Введение

Применение пьезоактюаторов в прецизионных системах автоматического управления перспективно в оборудовании нанотехнологии, микроэлектроники, адаптивной оптики, фотоники. Пьезоактюатор работает на основе обратного пьезоэффекта, перемещение достигается за счет деформации пьезоактюатора при приложении электрического напряжения. Для пьезоактюаторов нано- и микроперемещений используется пьезоэлектрическая керамика на основе цирконата и титаната свинца марок ЦТС или РZТ, например, ЦТС-19, ЦТС-21, ЦТС-23, ЦТС-26Ц, ЦТС-36, НЦТС-1, НЦТБС-1, ЦТБС-3, ЦТБС-7, ЦТС-42, ЦТС-43, ЦТС-46, ЦТС-47, ЦТС-48, ПКР-7, ПКР-7М или РZТ-4, PZT-5H. Увеличение диапазона перемещений до нескольких десятков микрометров достигается при использовании многослойного пьезоактюатора, который выполнен в виде составного, блочного, секционного пьезоактюатора [1-7].

Диаграммы сжатия многослойных пьезоактюаторов

Пьезоактюаторы при продольном пьезоэффекте для приводов нано- и микроперемещений имеют диапазон до десятков микрометров, чувствительность менее 1 нм/В, нагрузочную способность до 1000 H, мощность на выходном валу до 100 Вт и полосу пропускания порядка нескольких десят-ков герц.

В многослойном пьезоактюаторе (рис. 1) пьезослои соединены механически последовательно, а электрически параллельно. Векторы поляризации Pдля соприкасающихся пьезослоев (пьезопластин) направлены в противоположные стороны, соответственно для этих пьезослоев направлены в противоположные стороны и напряженности E_3 электрического поля по оси 3. Электроды пьезопластин нанесены на их торцы и перпендикулярны оси 3.

Многослойный (составной) пьезоактюатор стягивается предварительно деформированным упругим элементом в виде шпильки или мембраны, при этом выбираются зазоры и зависимость деформации пьезоактюатора от внешнего усилия принимает линейный характер. Основным параметром внешней нагрузки пьезоактюатора является жесткость нагрузки или коэффициент упругости, т. е. отношение силы упругой реакции нагрузки к значению перемещения [8, 9]. В общем виде жесткость — это коэффициент *C* пропорциональности между перемещением ΔI и силой *F* или коэффициент пропорциональности в законе Гука *F* = *C* ΔI .

В зависимости от жесткости нагрузки выбирают конструктивные параметры многослойного



Рис. 1. Многослойный пьезоактюатор при продольном пьезоэффекте, армированный упругим элементом

Fig. 1. Multilayer piezoactuator reinforced with elastic element at the longitudinal piezoelectric effect

пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте (рис. 1). Для практического использования многослойных пьезоактюаторов необходимо знание их основных характеристик: пьезомодулей, упругих податливостей, пределов временного сопротивления на сжатие.

На диаграмме сжатия многослойного (составного) пьезоактюатора из пьезопакетов П-3 (рис. 2) с упругими податливостями $s_{33}^E = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{H}$ и $s_{33}^D = 7,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{H}$ можно отметить на координатной оси σ четыре характерные точки со следующими координатами: σ_{sc} — механическое напряжение выбора зазоров и смятия микронеровностей; σ_{tcm} — предел временного сопротивления на сжатие с образованием микротрещин по краям пьезопластин; σ_{tc} — предел временного сопротивления на сжатие; σ_d — механическое напряжение хрупкого разрушения, причем
 $\sigma_{sc} \leq \sigma_{tcm} \leq \sigma_{tc}.$ Верхний индекс D соответствует измерениям при постоянной индукции электрического поля в многослойном пьезоактюаторе и управлении от источника тока или при измерениях с разомкнутыми электродами многослойного пьезоактюатора (кривая а). Индекс Е соответствует измерениям при постоянной напряженности электрического поля в многослойном пьезоактюаторе и управлении по напряжению или измерениях с замкнутыми электродами (кривая b).

Для пьезокерамических материалов, к которым относится пьезоэлектрическая керамика типа ЦТС-19 или PZT, имеем $\sigma_{ts}/\sigma_{tc} \leq 0,1$, где σ_{ts} — предел временного сопротивления на растяжение; σ_{tc} предел временного сопротивления на сжатие. Следовательно, из соображений прочности перспективным является применение многослойных пьезоактюаторов с предварительным начальным поджатием многослойного пьезоактюатора с силой, превышающей рабочую нагрузку.

Рассмотрим диаграмму сжатия многослойного пьезоактюатора в области рабочих усилий (рис. 3), где σ — механическое напряжение по оси 3; S_3 — относительная деформация по оси 3. На диаграмме сжатия, изображенной до области образования микротрещин, наблюдаем два режима при постоянной индукции и при постоянной напряженности электрического поля в многослойном пьезоактюато-



Рис. 2. Диаграмма сжатия многослойного пьезоактюатора Fig. 2. Compression diagram of the multilayer piezoactuator



Рис. 3. Диаграмма сжатия многослойного пьезоактюатора в области рабочих усилий



Упругие	е подат	ливости	много	ослойны	х п	ьезоакт	гюаторов
	Elastic	complian	се ти	ltilayer p	piezo	pactuate	or

Упругие податливости Elastia compliance	Пьезоактюатор Piezoactuator					
Elastic compliance	<i>N</i> 1	N2	<i>N</i> 3	<i>N</i> 4		
$s_{33}^D \cdot 10^{11}$, m^2/H (m^2/N)	2,7	3,5	7,3	23		
$s_{33}^E \cdot 10^{11}$, m ² /H (m ² /N)	3	3,8	7,5	24		

ре, которым соответствуют упругие податливости $s_{33}^D < s_{33}^E$, причем $s_{33}^E/s_{33}^D = 1,2$ и пределы временного сопротивления на сжатие с образованием микротрещин по краям пьезопластин $\sigma_{tcm}^D > \sigma_{tcm}^E$, причем $\sigma_{tcm}^D/\sigma_{tcm}^E = 1,2$. Соответственно для диаграммы сжатия многослойного пьезоактюатора при превышении механического напряжения выбора зазоров и смятия микронеровностей $\sigma_{sc} = 1...2$ МПа наблюдаем увеличение крутизны диаграммы.

Экспериментально исследовали следующие образцы (N) многослойных пьезоактюаторов из пьезокерамики ЦТС-19, с различным конструктивным исполнением: N1 — многослойный пьезоактюатор, спеченный из пьезопластин D = 15 мм, $\delta = 0,6$ мм, n = 25, где D, δ , n — диаметр, толщина, число пьезопластин, соответственно (монолитный многослойный пьезоактюатор); N2 — многослойный пьезоактюатор, склеенный из 15 пьезопакетов ПП-6: N3 — многослойный пьезоактюатор. составленный из восьми пьезопакетов П-3; N4 — многослойный пьезоактюатор, составленный из пьезопластин D = 20 мм, $\delta = 0,6$ мм, n = 25. Соответственно монолитный многослойный пьезоактюатор (пьезопакет) ПП-6 высотой 3 мм спечен из пяти пьезопластин толщиной 0,6 мм, диаметром 20 мм. Монолитный многослойный пьезоактюатор (пьезопакет) П-3 высотой 4,2 мм спечен из семи пьезопластин толщиной 0,6 мм, диаметром 15 мм.

Измерения проводили на прессе марки УММ-5 для образцов конструктивного исполнения N1 - N4многослойных пьезоактюаторов при разомкнутых и замкнутых электродах. Кривые 1a - 4a соответствуют индексу D, измерениям при постоянной индукции, кривые 1b - 4b - индексу E, измерениям при постоянной напряженности электрического поля в многослойных пьезоактюаторах (см. рис. 3). Результаты измерений образцов многослойных пьезоактюаторов с N1 по N4 приведены в таблице.

Из условия прочности механическое напряжение σ в многослойном пьезоактюаторе не должно превышать допустимого напряжения [σ] = σ_{tcm}/k_s , где k_s — коэффициент запаса, причем 5 < k_s < 10, для предотвращения растрескивания пьезопластин по краям и потери работоспособности многослойного пьезоактюатора вследствие последующих электрического пробоя или механического разрушения

по образовавшимся трещинам при рабочих нагрузках. Например, для образца многослойного пьезоактюатора *N*1, спеченного из пьезопластин, экспериментально определены механические напряжения $\sigma_{tcm}^{E} = 140 \text{ МПа}, \sigma_{tcm}^{D} = 160 \text{ МПа}, следовательно,$ $при <math>k_{s} = 10$ получаем [σ] = 0,1 $\sigma_{tcm}^{E} = 14 \text{ МПа}.$

Механические и регулировочные характеристики многослойных пьезоактюаторов

Для многослойного пьезоактюатора статические характеристики вида $S_3(\sigma)$ или $\Delta l(F)$ будем называть механическими характеристиками (рис. 4), где S_3 — относительная деформация по оси 3; σ или T_3 — механическое напряжение по оси 3; Δl — относительное перемещение; F — внешняя сила, а статические характеристики вида $S_3(E_3)$ или $\Delta l(U)$ регулировочными характеристиками многослойного пьезоактюатора, где E_3 — напряженность электрического поля по оси 3, причем $E_3 = U/\delta$; U — напряжение на электродах многослойного пьезоактюатора; δ — толщина пьезопластины; l — длина пьезопреобразователя. Штриховой линией обозначены теоретические статические характеристики.

Экспериментальные механические характеристики (рис. 4) приведены для многослойного пьезоактюатора с пьезомодулем $d_{33} = 4 \cdot 10^{-10}$ м/В и упругой податливостью $s_{33}^E = 3 \cdot 10^{-11}$ м²/H, спеченного из пьезопластин диаметром D = 15 мм и толщиной $\delta = 0,6$ мм, n = 25. При этом рассматривали значения $E_3 = 600, 400, 200$ кВ/м, соответствующие кривые обозначены 1, 2, 3.

Характерной особенностью экспериментальных регулировочных характеристик многослойного пьезоактюатора из пьезокерамики марок ЦТС или РZТ является наличие гистерезиса деформации пьезоактюатора в зависимости от напряженности электрического поля (рис. 5). Экспериментальные регулировочные характеристики (см. рис. 5) приведены для образца N3 — многослойного пьезоактюатора с пьезомодулем $d_{33} = 4 \cdot 10^{-10}$ м/В и



Рис. 4. Механические характеристики многослойного пьезоактюатора Fig. 4. Mechanical properties of the multilayer piezoactuator



Рис. 5. Регулировочные характеристики многослойного пьезоактюатора

Fig. 5. Control characteristics of the multilayer piezoactuator

упругой податливостью $s_{33}^E = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{H}$, составленного из восьми пьезопакетов П-3, при механических напряжениях $\sigma = 0, 6,7, 13,4$ МПа, соответствующих кривым *1*, *2*, *3*. Обход гистерезисной петли деформации пьезоактюатора при обратном пьезоэффекте осуществляется против часовой стрелки. Остаточный гистерезис при равенстве нулю напряженности электрического поля составляет 10...20 % от максимальной деформации многослойного пьезоактюатора.

Статические характеристики многослойного пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте с управлением по напряжению получим из уравнения обратного пьезоэффекта [6]:

$$S_3 = d_{33}E_3 + s_{33}^E T_3, \tag{1}$$

где d_{33} — пьезомодуль; $T_3 = -F/S_0$ — механическое напряжение по оси 3; S_0 — поперечное сечение пьезослоя (пьезопластины).

Следовательно, получим уравнение статической механической характеристики многослойного пьезоактюатора при управлении по напряжению

$$\Delta l = d_{33}nU - s_{33}^E Fl/S_0, \qquad (2)$$

ИЛИ

$$\Delta l = \Delta l_{\max} (1 - F/F_{\max}),$$

где Δl — перемещение многослойного пьезоактюатора; $l = n\delta$ — длина многослойного пьезоактюатора; n — число пьезопластин в многослойном пьезоактюаторе; Δl_{\max} — максимальное перемещение; F_{\max} — максимальное рабочее усилие.

В статике при управлении по напряжению при F = 0 максимальное перемещение Δl_{\max} имеет вид $\Delta l_{\max} = d_{33}nU_m$, где U_m — максимальное напряжение на электродах многослойного пьезоактюатора. Чтобы найти максимальное рабочее усилие F_{\max} при $\Delta l = 0$, воспользуемся формулой

$$F_{\text{max}} = d_{33}nU_m S_0 / (s_{33}^E l) = d_{33}S_0 U_m / (s_{33}^E \delta) = = d_{33}S_0 E_3 / s_{33}^E.$$
(3)

Следовательно, при управлении по напряжению получаем максимальное механическое напряжение по оси 3 в виде

$$T_{3\max} = d_{33}E_3 / s_{33}^E.$$
 (4)

Из полученного уравнения (2) механической характеристики многослойного пьезоактюатора следует, что наряду с пьезомодулем одной из важнейших физических характеристик многослойного пьезоактюатора является упругая податливость. Для увеличения жесткости механической характеристики многослойного пьезоактюатора выбираем его конструктивное исполнение с минимальной упругой податливостью.

Рассмотрим изменение упругих податливостей при постоянной индукции и при постоянной напряженности электрического поля в многослойном пьезоактюаторе.

В статическом режиме при зажатом многослойном пьезоактюаторе его деформация равна нулю, а сила, развиваемая пьезоактюатором, максимальна. Оценим максимальное усилие и максимальное механическое напряжение, развиваемые многослойным пьезоактюатором, при продольном пьезоэффекте с учетом прямого пьезоэффекта при бесконечно большом сопротивлении источника питания, т. е. управлении от источника тока

$$F_{\max} = U_{\overline{\delta}}^{1} d_{33} \frac{S_{0}}{s_{33}^{E}} + F_{\max} \frac{1}{S_{0}} d_{33} n S_{0} \frac{1}{n \varepsilon_{33}^{T} S_{0} / \delta} \frac{1}{\delta} d_{33} \frac{S_{0}}{s_{33}^{E}}, \qquad (5)$$

где ε_{33}^{T} — диэлектрическая проницаемость пьезопреобразователя по оси 3 при постоянном механическом напряжении T = const.

Из уравнения (5) имеем

$$\frac{F_{\max}}{S_0} s_{33}^E \left(1 - \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E} \right) = E_3 d_{33} \tag{6}$$

или

$$T_{3\max}(1-k_{33}^2)s_{33}^E = E_3 d_{33}, \tag{7}$$

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 1, 2016 —

43

где $k_{33} = d_{33} / \sqrt{s_{33}^E \varepsilon_{33}^T}$ — коэффициент электромеханической связи. Следовательно, получим

$$T_{3\max}s_{33}^D = E_3 d_{33}, \tag{8}$$

причем упругая податливость при управлении по току (при постоянной индукции) имеет следующий вид:

$$s_{33}^D = (1 - k_{33}^2) s_{33}^E.$$
 (9)

Соответственно, при управлении по току максимальное усилие равно

$$F_{\max} = d_{33}S_0E_3/s_{33}^D, \qquad (10)$$

а максимальное механическое напряжение по оси 3

$$T_{3\max} = d_{33}E_3/s_{33}^D.$$
(11)

Рассмотрим статические характеристики многослойного пьезоактюатора или пьезопакета (см. рис. 1), армированного упругим элементом, при управлении по напряжению. Из уравнения обратного пьезоэффекта получаем относительное перемещение

$$\Delta l/l = d_{33} U/\delta - s_{33}^E F/S_0.$$
(12)

Соответственно перемещение

$$\Delta l = d_{33}nU - F/C_c, \tag{13}$$

$$C_c = S_0 / (s_{33}^E l), \quad F = F_0 + C_a \xi + C_e \xi, \quad F_0 = \sigma_{a0} S_0,$$

где C_c — жесткость многослойного пьезоактюатора при продольном пьезоэффекте с управлением по напряжению; F — внешняя сила; F_0 — сила предварительного начального поджатия упругим элементом; σ_{a0} — механическое напряжение первоначального армирования в многослойном пьезоактюаторе; C_a — жесткость армирующего элемента, причем практически выбираем $C_a = 0,1C_c$; C_e жесткость нагрузки.

Откуда имеем

$$\Delta l[1 + (C_a + C_e)/C_c] = d_{33}nU - F_0/C_c.$$
(14)

Соответственно из (14) получим выражение для перемещения армированного многослойного пьезоактюатора при упругой нагрузке

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\max}}{1 + (C_a + C_e)/C_c} - \Delta l_0,$$
(15)
$$\Delta l_0 = \frac{\sigma_{a0} l s_{33}^E}{1 + (C_a + C_e)/C_c},$$

где Δl_0 — начальное перемещение торца многослойного пьезоактюатора.



Рис. 6. Нагрузочная характеристика многослойного пьезоактюатора Fig. 6. Load characteristic of the multilayer piezoactuator

Механическое напряжение начального предварительного поджатия, равное $\sigma_{a0} = 1...5$ МПа для каждого образца многослойного пьезоактюатора имеет определенное постоянное значение. Следовательно, торец многослойного пьезоактюатора в зависимости от первоначального армирования получает начальное перемещение, независящее от подаваемого на многослойный пьезоактюатор электрического напряжения. Причем торец многослойного пьезоактюатора имеотослойного пьезоактюатора в зависимости от напряжения. Причем торец многослойного пьезоактюатор электрического напряжения. Причем торец многослойного пьезоактюатора после первоначального армирования смещается в положение, которое в рабочем режиме является исходным (начальным) положением.

Следовательно, перемещение армированного многослойного пьезоактюатора (см. рис. 1) при упругой нагрузке после начальной юстировки записываем в виде

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\max}}{1 + (C_a + C_e)/C_c}.$$
(16)

При $C_e = 0$ получаем перемещение армированного многослойного пьезоактюатора

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\max}}{1 + C_q/C_c}.$$
 (17)

Следовательно, при практическом использовании армирующего элемента в виде шпильки, пружины, мембраны жесткостью $C_a = 0.1 C_c$ имеем $\Delta l = (1/1, 1) \Delta l_{\text{max}} = 0.91 \Delta l_{\text{max}}$.

Для армированного многослойного пьезоактюатора при $C_e = 0$ получаем нагрузочную характеристику $F(\Delta l)$ (рис. 6), состоящую из двух участков:

$$F = (C_a + C_c)\Delta l \text{ при } F < F_0; \tag{18}$$

$$F = F_0 + C_a(\Delta l - \Delta l_0) \text{ при } F \ge F_0, \tag{19}$$

где F_0 — сила предварительного начального поджатия упругим элементом (усилие размыкания). Усилие предварительного начального поджатия должно превышать максимальную растягивающую нагрузку, чем обеспечивается гарантированное рабочее сжатие пьезоэлементов в многослойном пьезоактюаторе.

Заключение

Из диаграмм сжатия в области рабочих усилий для многослойных пьезоактюаторов, выполненных конструктивно различным образом, следует, что для них применяется предварительное поджатие с удельным давлением, бо́льшим механического напряжения выбора зазоров и смятия микронеровностей, для увеличения жесткости многослойного пьезоактюатора. Минимальное механическое напряжение требуется для предварительного поджатия спеченного многослойного пьезоактюатора, выполненного в виде монолитного многослойного элемента.

Полученные значения упругих податливостей многослойных пьезоактюаторов позволяют рассчитать их статические механические и регулировочные характеристики.

Список литературы

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

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

3. Казаков В. К., Климашин В. М., Никифоров В. Г., Сафронов А. Я., Чернов В. А. Многослойные пьезоэлектрические актюаторы и особенности их применения // Компоненты и технологии. 2007. № 6. С. 62—65.

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

5. Афонин С. М. Характеристики многослойных пьезоактюаторов нано- и микроперемещений с параллельным и кодовым управлением // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 4. С. 32—41.

6. **Physical** Acoustics: Principles and Methods. Vol. 1. Part A. Methods and Devices. Ed.: W. Mason. New York: Academic Press, 1964. 515 p.

7. Uchino K. Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. 350 p.

8. Первицкий Ю. Д. Расчет и конструирование точных механизмов. Л.: Машиностроение, 1976. 456 с.

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

S. M. Afonin, Ph. D., Senior Researcher, Associate Professor, National Research University of Electronic Technology, eduems@mail.ru

Static Characteristics and Elastic Compliances of the Multilayer Piezoactuators for Nano- and Microdisplacements

Diagrams of compression and elastic compliances of the multilayer piezoactuators were obtained. An increase of the range of displacements up to several tens of micrometers was reached due to application of a multilayer piezoactuator made in the form of a compound, unit, sectional piezoactuator. Application of the multilayer piezoactuators for nano- and micro displacements is promising for nanotechnologies, nanobiology, photonics, power engineering, microelectronics and astronomy for precision combinations and compensation for the temperature and gravitational deformations. Change of the elastic compliances of the piezoactuators was determined at a constant induction and constant intensity of the electric field in a multilayer piezoactuator. Static mechanical and regulational characteristics of the multilayer piezoactuators and nano- and microdisplacements were investigated.

Keywords: multilayer piezoactuator, nano- and microdisplacements, deformation, diagrams of compression, elastic compliance, mechanical and regulational characteristics

Introduction

Application of piezoactuators in precision control systems in promising in nanotechnology, microelectronics, adaptive optics, photonics. The piezoactuator operates on the base of the inverse piezoelectric effect, the movement is achieved by deformation upon application of voltage. The piezoelectric ceramics based on lead zirconate titanate (CTS or PZT) is used in piezoactuators of nano- and micromovements, for example, CTS-19, CTS-21, CTS-23, CTS-26C, CTS-36, NCTS-1, NCTBS-1, CTBS-3, CTBS-7, CTS-42, CTS-43, CTS-46, CTS-47, CTS-48, PKR-7, PKR-7M or PZT-4, PZT-5H. Increasing in the movement range up to several tens of µm is achieved by using of a multilayer composite piezoactuator in a composite, block or sectioned form [1—7].

Compression diagrams of multilayer piezoactuators

Piezoactuators based on the longitudinal piezoelectric effects for gears of nano- and micromovements have a range of up to tens of urn, the sensitivity of less than 1 nm/V, the load capacity up to 1000 N, the power at the output shaft of up to 100 W and a bandwidth of the order of a few tens of hertz.

The piezolayers in the multilayer piezoactuator (fig. 1) are connected mechanically in series and electrically — in parallel. The polarization vectors P for contacting piezolayers are directed in the opposite directions, respectively and the intensities E_3 of the electric field are directed along the axis 3. The electrodes of piezoceramic plates are deposited on their ends and are perpendicular to the axis 3.

Multi-layer (composite) piezoactuator is screwed up by pre-deformed elastic element in the form of rods or membranes, while all the gaps become exhausted, and the dependence of the strain on the external force takes linear character. The main parameter of the piezoactuator's external load is its hardness or elasticity coefficient, i.e., the ratio of the force for elastic response load to displacement values [8, 9]. In general, the rigidity — is the coefficient of proportionality *C* between the movement ΔI and the force *F* or the coefficient in Hooke's law $F = C\Delta I$.

The design parameters of the multilayer piezoactuator are selected depending on the rigidity of the load at the longitudinal piezoelectric effect (fig. 1). Their practical application requires knowledge of the basic characteristics: piezoelectric coefficients, elastic compliances, the limits of the time resistance to compression.

The compression chart of the multi-layer (composite) piezoactuator of piezo-blocks P-3 (fig. 2) with the elastic compliances $s_{33}^E = 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ and $s_{33}^D = 7.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ can show on a coordinate axis σ the four characteristic points with the following coordinates: σ_{sc} – the mechanical stress of the gaps exaustment and collapse of the microroughness; σ_{tcm} – the limit of the time resistance to compression with formation of the micro-cracks on the edges of piezoceramic plates; σ_{tc} — the limit of the time resistance to compression; σ_d — mechanical stress of brittle fracture, including $\sigma_{sc} < \sigma_{tcm} < \sigma_{tc}$. The superscript *D* corresponds to measurements at a constant induction of the electric field in the multilayer piezoactuator and control from the power source or at the measurements with the opened electrodes of the multilayer piezoactuator (curve a). An index E corresponds to measurements at a constant intensity of electric field in a multilayered piezoactuator and control over voltage or measurements with closed electrodes of the multilayer piezoactuator (curve b).

For piezoceramic materials, which include piezoelectric ceramic such as CTS-19 or PZT, we have $\sigma_{ts}/\sigma_{tc} \leq 0,1$, where σ_{ts} — the limit of the time resistance to stretching, σ_{tc} — the limit of the time resistance to compression. Consequently, for strength reasons, the application of multilayer piezoactuators with the preliminary its initial preload with a force exceeding the working load is promising.

Let's consider the compression diagram of a multilayer piezoactuator in the area of operating forces (fig. 3), wherein σ — the mechanical stress along the axis 3, S_3 relative deformation along the axis 3. The compression diagram in the area of micro-cracks formation show two regimes at constant induction and electric field intensity in the multilayer piezoactuator, which correspond to the elastic compliances $s_{33}^D < s_{33}^E$, in what connection $s_{33}^E / s_{33}^D = 1,2$ and the limits of the time resistance to compression with formation of micro-cracks on the edges of the piezoelectric plates is $\sigma_{tcm}^D > \sigma_{tcm}^E$, in what connection $\sigma_{tcm}^D / \sigma_{tcm}^E = 1,2$. Accordingly, an increase in steepness is observed on the compression chart of a multilayer piezoactuator in a case of excess of the mechanical stress of the gaps exaustment and collapse of the microroughness $\sigma_{sc} = 1...2$ MPa.

The samples of (N) multilayer piezoactuators of piezoelectric ceramics PZT-19 with a variety of designs were investigated: N1 - piezoactuator of piezoceramicplates with D = 15 mm, $\delta = 0.6$ mm, n = 25, where D, δ , *n* – are diameter, thickness, number of piezoceramic plates, respectively (monolithic multilayer piezoactuator); N2 - piezoactuator of 15 piezo-blocks PP-6;N3 - piezoactuator of 8 piezo-blocks P-3; N4 - piezoactuator of piezoceramic plates with D = 20 mm, $\delta = 0.6$ mm, n = 25. Accordingly, the monolithic multilayer piezoactuator PP-6 with the height of 3 mm is sintered of 5 piezoceramic plates with the thickness of 0,6 mm and the diameter of 20 mm. The monolithic multilayer piezoactuator P-3 with the height of 4,2 mm is sintered of 7 piezoceramic plates with the thickness of 0,6 mm and with the diameter of 15 mm.

The measurements are performed on a press UMM-5 for samples N1 - N4 of the multilayer piezoactuators with opened and closed electrodes. The curves 1a - 4a corresponds to the index D of measurements at the constant induction; the curves 1b - 4b corresponds to the index E of measurements at the constant electric field intensity in the multilayer piezoactuators (fig. 3). The measurement results of samples with the multilayer piezoactuators N1 - N4 are shown in Table.

From the condition of the strength, the mechanical stress σ in the multilayer piezoactuator does not exceed the allowable stress $[\sigma] = \sigma_{tcm}/k_s$, where k_s — the assurance coefficient, in what connection $5 < k_s < 10$, to prevent cracking of the piezoelectric plates on the edges and loss of efficiency due the subsequent electrical breakdown or mechanical failure over the occurred cracks in the workload. For example, the mechanical pressures $\sigma_{tcm}^E = 140$ MPa, $\sigma_{tcm}^D = 160$ MPa, were defined for the multilayer piezoactuator N1 of the piezoeramic plates, hence at $k_s = 10$ [σ] = $0.1 \sigma_{tcm}^E = 14$ MPa.

Mechanical and control characteristics of the multilayer piezoactuators

The static characteristics for the multilayer piezoactuator of the type of $S_3(\sigma)$ or $\Delta l(F)$ will be called "mechanical characteristics" (fig. 4), where S_3 — the relative deformation along the axis 3; σ or T_3 — the mechanical stress along the axis 3; Δl — the relative movement; F — the external force and the static characteristics of the type of $S_3(E_3)$ or $\Delta l(U)$ will be called "control characteristics of multilayer piezoactuator", where E_3 — the electric field intensity along the axis 3, in what connection $E_3 = U/\delta$; U — the voltage on the electrodes of the multilayer piezoactuator; δ — the thickness of the piezoelectric plate; l — length of the piezoelectric transducer. The dashed line indicates the theoretical static characteristics.

The experimental mechanical characteristics (fig. 4) are shown for the multilayer piezoactuator with of the piezomodulus $d_{33} = 4 \cdot 10^{-10}$ m/V and elastic compliance $s_{33}^E = 3 \cdot 10^{-11}$ m²/N, sintered of the piezoceramic plates with the diameter of D = 15 mm and thickness $\delta = 0.6$ mm, n = 25. In this case, the values $E_3 = 600, 400, 200$ kV/m corresponding to the curves labeled by *1*, *2*, *3* are considered.

A characteristic feature of the experimental adjusting characteristics of the multilayer piezoactuator of CTS or PZT piezoceramics is the presence of strain hysteresis of the piezoactuator depending on the electric field intensity (fig. 5). The experimental control characteristics (fig. 5) are shown for the sample N3 the multilayer piezoactuator of 8 piezo-blocks P-3, with the piezomodulus $d_{33} = 4 \cdot 10^{-10}$ m/V and the elastic compliance $s_{33}^E = 7.5 \cdot 10^{-11}$ m²/N under mechanical stresses $\sigma = 0$, 6,7, 13,4 MPa, corresponding to the curves 1, 2, 3. Bypass of the hysteresis loop of strain of the piezoactuator in the case of the reverse piezoelectric is done counterclockwise. The residual hysteresis when the electric field strength is equal at zero is 10...20 % of the maximum deformation of the multilayer piezoactuator.

Static characteristics of the multilayer piezoactuator at the longitudinal piezoelectric effect controlled via voltage is obtained from the equation of the inverse piezoelectric effect [6]

$$S_3 = d_{33}E_3 + s_{33}^E T_3, \tag{1}$$

where d_{33} — the piezoelectric modulus; $T_3 = -F/S_0$ — the mechanical stress along the axis 3; S_0 — cross-section of a piezolayer (of a piezoceramic plate).

Consequently, we obtain the equation of static mechanical characteristic of the multilayer piezoactuator with control via voltage

$$\Delta l = d_{33}nU - s_{33}^{E} Fl/S_{0}, \qquad (2)$$

 $F/F_{\rm max}$),

$$\Delta l = \Delta l_{\max}(1 -$$

or

where Δl — movement of the multilayer piezoactuator; $l = n\delta$ — the length of the multilayer piezoactuator; n the number of piezoceramic plates in a multilayer piezoactuator; Δl_{max} — maximum displacement; F_{max} maximum operating force.

In the statics, at control via voltage at F = 0 the maximum displacement Δl_{max} have a type $\Delta l_{\text{max}} = d_{33}nU_m$, where U_m — the maximum voltage on the electrodes of the multilayer piezoactuator. To find the maximum operating force F_{max} at $\Delta l = 0$ we use the formula

$$F_{\max} = d_{33}nU_m S_0 / (s_{33}^E l) = d_{33}S_0 U_m / (s_{33}^E \delta) = d_{33}S_0 E_3 / s_{33}^E.$$
 (3)

Consequently, at control via voltage we obtain the maximum mechanical stress along the axis 3 in the view

$$T_{3\max} = d_{33}E_3 / s_{33}^E \,. \tag{4}$$

From equation (2) of mechanical characteristics of the multilayer piezoactuator it follows that elastic compliance along with the piezomodulus is one of the most important characteristics of a multilayer piezoactuator. To increase the rigidity of its mechanical characteristics let us choose the design with the minimum elastic compliance of the multilayer piezoactuator.

Let us consider the changes in the elastic compliances at the constant induction and at the constant electric field intensity in a multilayered piezoactuator.

In the static mode with the clutched multi-layer piezoactuator its deformation is zero, while the developed strength is maximal. Let us estimate the maximum stress and the mechanical strain, developed by a multilayer piezoactuator at the longitudinal piezoelectric effects, taking into account the direct piezoelectric effect at infinite resistance of the power source, i.e. control via the current source

$$F_{\max} = U_{\overline{\delta}}^{1} d_{33} \frac{S_{0}}{s_{33}^{E}} + F_{\max} \frac{1}{S_{0}} d_{33} n S_{0} \frac{1}{n \varepsilon_{33}^{T} S_{0} / \delta} \frac{1}{\delta} d_{33} \frac{S_{0}}{s_{33}^{E}}, \qquad (5)$$

where ε_{33}^T — the dielectric permeability of the piezoelectric transducer along axis 3 at a constant mechanical stress T = const.

From the equation (5) we have

$$\frac{F_{\max}}{S_0} s_{33}^E \left(1 - \frac{d_{33}^2}{\varepsilon_{33}^T s_{33}^E} \right) = E_3 d_{33} \tag{6}$$

or

+

$$T_{3\max}(1-k_{33}^2)s_{33}^E = E_3 d_{33}, \tag{7}$$

where $k_{33} = d_{33} / \sqrt{s_{33}^E \varepsilon_{33}^T}$ — coefficient of the electromechanical coupling.

Consequently, we obtain

$$T_{3\max}s_{33}^D = E_3 d_{33}, \tag{8}$$

in what connection the elastic compliance at control via the current (at constant induction) is as follows

$$s_{33}^D = (1 - k_{33}^2) s_{33}^E.$$
(9)

Accordingly, at control via the current, the maximum force is equal to

$$F_{\rm max} = d_{33}S_0E_3/s_{33}^D, \qquad (10)$$

and the maximum mechanical stress along the axis 3 is

$$T_{3\max} = d_{33}E_3/s_{33}^D.$$
(11)

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 1, 2016 –

Let us consider the static characteristics of the multilayer piezoactuator or the piezo-block (fig. 1), reinforced with the elastic element and controlled via the voltage. From the equation of the inverse piezoelectric we obtain the relative movement

$$\Delta l/l = d_{33}U/\delta - s_{33}^E F/S_0.$$
(12)

Accordingly, the movement

$$\Delta l = d_{33}nU - F/C_c, \tag{13}$$

 $C_c = S_0/(s_{33}^E l), \quad F = F_0 + C_a \xi + C_e \xi, \quad F_0 = \sigma_{a0} S_0,$

where C_c — the rigidity of the multilayer piezoactuator at the longitudinal piezoelectric-effect controlled via voltage; F — the external force; F_0 — the power of the initial pre-compression by the elastic member; σ_{a0} the mechanical stress of the original reinforcing in a multilayer piezoactuator; C_a — the rigidity of the reinforcing element, in what connection we practically choose $C_a = 0, 1C_c$; C_e — the rigidity of the load.

From which we have

$$\Delta I[1 + (C_a + C_e)/C_c] = d_{33}nU - F_0/C_c.$$
(14)

Accordingly, from (14) we obtain an expression for moving of the reinforced multilayer piezoactuator at the elastic load

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\max}}{1 + (C_a + C_e)/C_c} - \Delta l_0,$$
(15)
$$\Delta l_0 = \frac{\sigma_{a0} l s_{33}^E}{1 + (C_a + C_e)/C_c},$$

where Δl_0 — starting movement of the end of the multilayer piezoactuator.

Mechanical stress of the initial preload equal to $\sigma_{a0} = 1...5$ MPa for each sample of the multilayer piezoactuator has a certain constant value. Consequently, the end of the multilayer piezoactuator depending on the initial reinforcement receives the initial displacement, independent of the supplied voltage. Wherein the end of the multilayer piezoactuator after the initial reinforcement displaces to a position which appears as starting in operation mode.

Consequently, moving of the reinforced multilayer piezoactuator (fig. 1) under elastic load after the initial adjustment can be written as

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\text{max}}}{1 + (C_a + C_e)/C_c}.$$
 (16)

At $C_e = 0$ we get the movement of the reinforced multilayer piezoactuator as it follows

$$\Delta l = \frac{\Delta l_{\max}}{1 + C_a/C_c}.$$
 (17)

Therefore, we have $\Delta l = (1/1,1)\Delta l_{\text{max}} = 0.91\Delta l_{\text{max}}$ at practical use of the reinforcing element in the form of pin, spring, membrane with the rigidity of $C_a = 0.1C_c$.

For reinforced multilayer piezoactuator at $C_e = 0$ we get the load characteristic $F(\Delta l)$ (fig. 6), consisting of two sections:

$$F = (C_a + C_c) \Delta l \text{ при } F < F_0; \tag{18}$$

$$F = F_0 + C_a(\Delta l - \Delta l_0) \text{ при } F \ge F_0, \tag{19}$$

where F_0 — the power of the initial preload by the elastic element (breaking force). The power of the initial preload should exceed the maximum tensile load, which ensures the guaranteed work compression of the piezoelectric elements in multilayer piezoactuator.

Conclusion

The compression charts in the area of operating forces for multilayer piezoactuators made structurally different, show that their application needs a preload with a specific pressure over a mechanical stress of the gaps' exhaustament and collapse of the microroughness to increase the rigidity of the multilayer piezoactuator. The minimum mechanical strain is required to preload the sintered multilayer piezoactuator constructed as a monolithic multilayer element.

The resulting values of the elastic compliances of the multilayer piezoactuators allow calculate their static mechanical and control characteristics.

References

1. **Mironov V. L.** Osnovy skanirujuwej zondovoj mikroskopii, Moscow, Tehnosfera, 2004, 144 p. (in Russian).

2. Akop'jan V. A., Panich A. E., Solov'ev A. N., Shevcov S. N. Nekotorye fiziko-mehanicheskie problem p'iezoelektricheskih aktjuatorov i oblasti ih primnenija, *Nano- i mikrosistemnaia tehnika*, 2006, no. 10, pp. 35–40 (in Russian).

3. Kazakov V. K., Klimashin V. M., Nikiforov V. G., Safronov A. Ja., Chernov V. A. Mnogoslojnye p'iezoelektricheskie aktjuatory i osobennosti ih primenenija, *Komponenty i tehnologii*, 2007, no. 6, pp. 62–65 (in Russian).

4. Afonin S. M. Issledovanie i raschet staticheskih i dinamicheskih haracteristik p'iezoaktjuatora nano- i microperemewenij, *Nano- i mikrosistemnaia tehnika*, 2008, no. 3, pp. 34—41 (in Russian).

5. Afonin S. M. Haracteristiki mnogoslojnyh p'iezoaktjuatorov nano- i microperemewenij s parallel'nym I kodovym upravleniem, *Nano- i mikrosistemnaia tehnika*, 2012, no. 4, pp. 32–41 (in Russian).

6. **Physical** *Acoustics: Principles and Methods*, vol. 1, part A, Methods and Devices, ed.: W. Mason, New York, Academic Press, 1964, 515 p.

7. Uchino K. Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997. 350 p.

8. **Pervickij Ju. D.** Raschet i konstruirovanie tochnyh mehanizmov. L.: Mashinoctroenie. 1976. 456 p. (in Russian).

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

Биоэлектроника Bioelectronics

УДК 621.382 + 612 + 159.922

И. И. Абрамов, д-р физ.-мат. наук, проф.,

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, e-mail: nanodev@bsuir.edu.by

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ИССЛЕДОВАНИИ И МЕДИЦИНЕ МОЗГА ЧЕЛОВЕКА*

Поступила в редакцию 12.08.2015

Оценены перспективы использования наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследовании и медицине мозга человека в рамках предложенной полной электронной интерпретации его функционирования. Проанализированы главные программы США и стран EC по изучению мозга человека — BRAIN Initiative и Human Brain Project.

Ключевые слова: наноэлектроника, наноматериалы, нанотехнологии, мозг человека, полная электронная интерпретация, комплексный иерархический подход, коннектом человека, нейрокибернетический подход

> Посвящаю светлой памяти моей мамы — Ганыш (Адуцкевич) Галины Казимировны — бывшей малолетней узницы фашистских концентрационных лагерей Освенцим, Бухенвальд и Берген-Бельзен.

Введение

Фантастическим по сложности объектом во Вселенной является мозг человека. Так, число нервных клеток $10^{10}...10^{12}$, число синапсов $10^{14}...10^{15}$, еще большее число ионных каналов и молекул (около 10^{22} на 1 см³), являющихся ключевыми структурами. Впечатляют и объемы памяти мозга по запоминанию информации. Существуют самые разные оценки: $10^{15}...10^{16}$ бит [1]; $10^9...10^{12}$ бит [2]. Еще более потрясающая оценка общего количества информации по числу возможных нейронных состояний приведена в работе [3]: 2^{NK} , где N — полное число нейронов ($N = 10^{11}$); K — число поколений срабатывания ($K \gg 1$), т. е. действительно имеем "астрономическое число".

Особенным результатом функционирования этой суперсложной информационной системы является сознание^{**} — главная загадка Природы. Недаром лауреат Нобелевской премии Виталий Лазаревич Гинзбург "вопрос о возможности объяснить происхождение жизни и мышления на основе одной физики" отнес к одной из трех "великих" проблем современной физики" [4].

Целью данной статьи является анализ перспектив использования наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий в исследовании и медицине мозга человека, а также главных программ*** США и стран ЕС по его изучению — BRAIN Initiative и Human Brain Project. Методологической основой проведенного рассмотрения являются предложенные автором полная электронная интерпретация функционирования мозга и комплексный иерархический подход его исследования, основанный на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами.

Программы США и стран ЕС исследования мозга

Приблизительно одновременно в 2013 г. было объявлено о начале двух грандиозных по масштабам и амбициозных по целям программ США и стран ЕС исследований мозга человека.

BRAIN (*Brain Research through Advancing Innovative Neurotechnologies*) Initiative была анонсирована президентом США Б. Обамой в апреле 2013 г. [5] с общим объемом финансирования до 3 млрд долл.

^{*} Статья является текстом пленарного доклада, прочитанного на 25-й Международной конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", 6—12 сентября, 2015 г., Севастополь, Крым, Россия.

^{**} Здесь становится очевидной справедливость диалектического закона о переходе количества в качество.

^{***} Автор использует здесь более верный по смыслу перевод на русский язык — "программа".

из федерального бюджета. Инициатива была названа одним из "Великих Вызовов". Ожидается, что она будет более масштабной и сложной по сравнению с Нитап Genome Project. Одним из основных направлений будет картирование всех связей нейронов мозга человека (создание коннектома человека). Полагается, что с помощью коннектома мозга можно будет сначала разобраться во многих психических заболеваниях (болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона, шизофрения, слабоумие и др.), а впоследствии и лечить их. Предтечей этой инициативы являлся *Human Connectome Project*, осуществляемый Национальным институтом здоровья США [6]. Составление карты начали с нервной системы червя (*C. elegaris*), содержащей всего 7 тыс. связей. Замечу, что коннектом человека приблизительно в 100 млрд раз больше. Подробно работы по коннектому описаны в интересной книге профессора С. Сеунга [6].

Нитап Brain Project (НВР) анонсирован Европейской комиссией практически одновременно с Инициативой США с общим объемом финансирования около 1,2 млрд евро. Понимание мозга человека в программе названо "одним из величайших вызовов науки 21-го века" [7]. НВР включает 13 подпрограмм. Одним из основных направлений будет создание модели человеческого мозга на транзисторах (поведение нейронов имитируется с помощью транзисторов) с привлечением суперкомпьютеров. Данный подход фактически является нейрокибернетическим.

В целом, отмеченные подходы являются своеобразным "движением навстречу друг другу" и возникли не на пустом месте, а являются продолжением ранее выполняемых проектов, а именно [3] *Human Connectome Project, Blue Brain*, проект фирмы *IBM*, *Allen Human Brain Atlas* и др.

В данном разделе ограничусь лишь перечислением наиболее существенных недостатков основных направлений (подходов)* указанных глобальных программ, которые отмечены, как правило, руководителями или участниками проектов (см., например [3, 6]).

О коннектомике. К основным недостаткам подхода отнесу следующие.

1. Очень длительные сроки получения коннектома. Так, на получение единственного завершенного к настоящему времени коннекта червя (см. ранее) потребовалось десятилетие.

2. Пока возможно отыскивать коннектом только с мертвого мозга.

3. Полное количество информации по мнению профессора Сеунга в коннектоме человека составляет около 10²⁰ байт. И, вообще говоря, неясно, что с ней делать. В результате профессор Сеунг отчаивается когда-нибудь завершить проект, учитывая не только сложности получения информации, но и ее обработки (проблема расшифровки коннектома). Сомнения у него есть и в самой теории коннектома, главным принципом которой является [6]: "Функция нейрона определяется главным образом его связями с другими нейронами". Как будет видно из дальнейшего, эти сомнения небезосновательны.

О нейрокибернетическом подходе. К основным недостаткам этого подхода отнесу следующие: 1) моделируются только связи между корой и таламусом, т. е. большая часть мозга не рассматривается; насколько такое моделирование отражает реальную ситуацию — неясно; 2) в настоящее время нет суперкомпьютеров требуемой производительности, поэтому подход реализуется поэтапно, начиная с моделирования мозга более простых животных, в частности мыши.

Итак, общими недостатками обоих основных подходов являются: 1) очень длительные сроки, которые потребуются для получения информации непосредственно о мозге человека;. 2) просто чудовищные объемы возможной получаемой информации, на которые потребуется, по-видимому, не меньше времени, чтобы в ней разобраться. Что она означает?

Завершая данный раздел не могу не заметить, что хороший обзор наиболее важных исследований по мозгу, выполненных в России, дан на научной сессии Общего собрания Российской Академии наук "Мозг: фундаментальные и прикладные проблемы" [8]. Хотя в Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы и уделено рассматриваемой проблеме серьезное внимание, однако, к сожалению, это не привело к созданию столь же глобальной программы по исследованию мозга по сравнению с отмеченными ранее.

Полная электронная интерпретация функционирования мозга

В докладах автора на международных конференциях [9—11], монографиях [12, 13] и цикле статей [14—17] описан комплексный иерархический подход к исследованию мозга человека, основанный на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами, в рамках полной электронной интерпретации его функционирования. Так как предложенные интерпретация и комплексный подход достаточно подробно описаны в работах [12, 13]; здесь выделю лишь основ-

^{*} Проанализировать все проекты программ просто невозможно хотя бы потому, что в них принимают участие очень большое число специалистов Запада, включая ведущих, в различных областях нейронауки. А это означает, что прорывные результаты могут быть получены по другим направлениям.

ные моменты, которые будут важны для дальнейшего изложения.

Основная сложность рассмотрения функционирования мозга, особенно различных психических функций, на строгом нейрофизиологическом уровне связана с тем, что при его работе имеет место "запутанный клубок" большого числа физикохимических процессов. В связи с этим была принята **гипотеза 1**: *считается, что доминирующее* влияние на функционирование мозга оказывают электрические процессы. Таким образом, полагается, что обработка информации в мозге идет в основном на уровне электрических процессов. Другой вид принципиально важных процессов, т. е. химические, обеспечивает прежде всего питание нейронных (электрических) цепей мозга, а также их модификацию (см. также далее).

Было впервые показано, что вся нейронная цепь мозга может интерпретироваться в качестве нелинейной электрической цепи (цепь первого типа), имеющей следующие свойства: 1) нейронная цепь — это сначала растущая, а затем модифицируемая электрическая цепь (основное отличие от интегральных схем (ИС) — электрических цепей второго типа); 2) нелинейная электрическая цепь первого типа характеризуется не только крайне сложной топологией, но и вариацией свойств составляющих ее казалось бы однотипных элементов (тела клеток, аксона, дендриты, шипики, синапсы и др.); 3) электрические цепи первого типа могут демонстрировать большое разнообразие в поведении в зависимости как от входящих, так и от проходящих по ним сигналов; 4) с точки зрения электроники мозг зрелого человека — это, прежде всего, набор нелинейных электрических (нейронных) цепей двух видов, которые не должны модифицироваться и которые могут модифицироваться.

Так как ключевыми элементами в электрических (нейронных) цепях мозга являются ионные каналы — сложные наноэлектромеханические системы (НЭМС), то мозг в целом был интерпретирован не как просто объект электроники, а как объект органической гибридной наноэлектроники [12, 13]. Отмечу и здесь принципиальное отличие от ИС твердотельной микро- и наноэлектроники. В них ключевые (активные) элементы — диоды и транзисторы. Таким образом, Природа пошла по другому сильно отличающемуся пути.

В рамках предложенной полной электронной интерпретации функционирования мозга рассмотрено как приблизительно функционирует мозг. Выделено три типа режима работы мозга как набора нелинейных электрических цепей, а именно: 1) при внешнем воздействии; 2) без внешнего воздействия (внутренний); 3) смешанный. При этом все отдельные режимы работы мозга, включая восприятие, воспоминание, мышление и другие психические функции, относятся к одному из указанных типов. Более того, любой специфический режим работы мозга является результатом прохождения электрического сигнала (сигналов) по соответствующему набору электрических цепей, причем основными возможными операциями являются сравнение, кодирование, декодирование, команда к действию, модификация нейронных цепей.

Так, мысль — это декодирование (внутреннее воспроизведение) электрического сигнала (сигналов), инициированных самим мозгом и проходящего по различным нейронным цепям мозга соответствующей пространственно-временной конфигурации. Следовательно, мысль — это своеобразный обратный процесс по отношению к обработке поступающей информации (прямой процесс), который инициируется, по-видимому, в основном корой головного мозга, т. е. по нейронным цепям проходят токи и возникают образы, понятия и т. п. в результате декодирования информации, содержащейся в соответствующих нейронных цепях.

Сделаем некоторые дополнения и уточнения к теории, изложенной в работах [12, 13] и кратко описанной выше.

Современные экспериментальные данные исследования мозга [3] позволяют сделать вывод о том, что, по-видимому, областью, прежде всего отвечающей за осознание, является префронтальная кора лобной доли головного мозга человека*. Таким образом, инициация и возможное сопровождение мыслительной деятельности происходит в нейронных цепях этой области, а далее осуществляется гибкое связывание (см. далее) с нейронными цепями различных структур и областей мозга в зависимости от того какая это мысль. Если в результате этой мысли происходит какое-то действие, то для его осознания необходимо, чтобы информация поступила для обработки в префронтальную кору. В результате происходит естественная задержка, которая в нейрофизиологической литературе вызвала очень бурную дискуссию (известный эксперимент 1985 года Б. Либета "о свободе воли" [3]). Получается, что мы сначала действуем, а потом осознаем это. В свете изложенного выше эта часто встречаемая задержка становится понятной! Отмечу, что в конечном итоге все же мозг принимает решение, а не кто-то потусторонний. В связи с этим резкое противопоставление сознательной и подсознательной деятельности мозга с моей точки зрения неверно. Основное различие состоит главным образом в том, что в случае осознания той либо иной деятельности необходимо обязательное участие нейронных цепей еще од-

^{*} Не следует, однако, забывать, что "ключевое значение для нормального функционирования сознания" имеют "кора больших полушарий, таламус и функциональные связи между этими областями мозга" [18]. Это подчеркивает особую важность принципа системности в работе мозга [19].

ной области — префронтальной коры. В то же время известно, что подавляющее число действий человека осуществляется на подсознательном уровне и только очень незначительная часть выходит на сознательный уровень. В последнем случае может существенно улучшаться качество деятельности. Расплатой за это, однако, является отмеченная задержка вследствие необходимости участия в обработке информации еще, как минимум, одной области мозга, отвечающей за осознание. Понятно, что в некоторых случаях это не нужно либо может быть просто вредным, поэтому многие действия человека происходят в автоматическом режиме (на подсознательном уровне).

Очень интересной является "проблема связанности" [3] между нейронными цепями различных областей мозга в процессе его функционирования. Отмечу, что гибкость связывания достигается, по крайней мере, на трех уровнях: 1) связей между областями и/или структурами; 2) нейронных ансамблей (в областях и структурах могут участвовать в работе разнообразные нейронные ансамбли); 3) нейронов (полифункциональны и сами нейроны). Это, конечно же, сильно усложняет анализ. В свете предложенной полной электронной интерпретации мне представляется весьма убедительной (ввиду общего колоссального числа нейронов) разрабатываемая теория о синхронизации колебаний в нейронных цепях различных участков мозга [3]. Впервые идея, по-видимому, была высказана еще А. А. Ухтомским, а впоследствии развивалась Ф. Криком и К. Кохом, В. Зингером и Д. Эдельманом и др. Было установлено, что для сознательной деятельности важны гамма-волны с частотой около 40 Гц. Ранее [12, 13] мною уже отмечалось, что "мыслительная деятельность, судя по всему, суть макроскопические коллективные явления в нелинейных электрических цепях первого типа" и носит как бы резонансный характер. Эти взгляды неплохо согласуются с теорией о синхронизации колебаний.

В соответствии с удачной классификацией А. Ревонсуо [20] предложенная теория [12, 13] может быть отнесена к монистической материалистической теории сознания эмерджентного типа. В ней, как только что отмечалось, специфические процессы более высокого уровня — макроскопические коллективные явления в нелинейных электрических (нейронных) цепях мозга.

Комплексный подход к исследованию мозга

Предложенная полная электронная интерпретация функционирования мозга послужила базой для комплексного иерархического подхода к его исследованию, основанного на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами и описанного в работах [12, 13].

Для разработки подхода потребовалось введение еще двух гипотез [12, 13]. Так, были приведены аргументы в пользу того, что, с одной стороны, психические функции мозга не могут быть описаны точно с помощью квантовой механики в принципе, а с другой стороны, — функционирование мозга может быть в принципе описано с высокой степенью точности (достаточной) с применением формализма квантовой механики на современном уровне ее развития. Последнее утверждение — гипотеза 2 о достаточности квантовой механики. Были также приведены аргументы в пользу справедливости гипотезы 3: строгое математическое описание работы мозга с помощью квантовой механики относится к труднорешаемым задачам класса NP. Таким образом, строгое моделирование мозга на уровне квантовой механики невозможно сейчас и в обозримом будущем. Рациональный выход из создавшейся ситуации — комплексный иерархический подход на основе многоуровневого моделировании мозга в сочетании с экспериментальными методами. Одна из возможных схем реализации такого подхода описана в работах [12, 13].

Важным преимуществом предложенного подхода и схемы является возможность учета влияния различных "химических, тепловых и других значимых процессов" и воздействий [12, 13], т. е. их свойство открытости. В частности, допустимо учесть влияние следующих факторов: глиальных клеток, которых приблизительно в 10 раз больше, чем нейронов; объемных токов [20]; возможные модификации в нейронных цепях, так, недавно установлено, что в результате воспоминаний (внутренний режим работы мозга согласно предложенной интерпретации [12, 13]) может изменяться структура белка [3] и других. Для этого потребуется разработка соответствующих моделей. Замечу, что даже в отмеченных факторах еще много неясностей. Однако возможны достаточно простые пути учета таких, как правило, менее важных факторов описывать их влияние с помощью токов утечки, паразитных элементов в моделях электрических (нейронных) цепей первого типа, учитывающих более значимые процессы.

Сущность психических заболеваний

Предложенная интерпретация позволяет связать психические заболевания с отклонением функционирования электрических (нейронных) цепей мозга от нормальных* режимов. Отклонения могут

^{*} Вопрос "о нормальности" в психологии — принципиальный и одновременно очень сложен. Однако в нейропсихологии понятие "норма психической функции" введен давно [21] и является одним из важнейших. Без этого понятия невозможно обойтись и при исследовании измененных состояний сознания интенсивно развиваемой в настоящее время области психологии (см., например, [22]).

быть вызваны множеством факторов. Проведенный анализ показал, что к основным, по-видимому, следует (условно) отнести: 1) связанные с разрушением цепей; 2) вызванные неправильными связями функционирующих цепей; 3) определяемые изменением конструктивно-технологических и электрофизических параметров цепей [12, 13], включая биохимические процессы в них (см. далее). В целом, эти и возможно другие факторы и приводят к изменениям (отклонениям от нормальных) электрических режимов функционирования цепей.

По-видимому, к психическим заболеваниям приводят наиболее существенные нарушения в функционировании цепей. В связи с этим важность факторов групп 1 и 2 является наиболее очевидной. Именно на их установление фактически и нацелен проект по коннектому человека. Однако, как мне кажется, связывать все психические заболевания только с факторами групп 1 и 2 неверно. Ситуация сложнее. Поэтому здесь более подробно рассмотрим факторы группы 3.

Вернемся к вопросу о том, что определяет индивидуальность нейронных цепей. Он был подробно рассмотрен в работах [12, 13]. В частности, было показано, что нейронные цепи характеризуются крайне сложной (фактически индивидуальной) топологией. И в принципе, у каждого человека хранящаяся информация прежде всего кодируется именно в топологии нейронной цепи (факторы групп 1 и 2). Однако на индивидуальность нейронной цепи могут влиять очень много факторов. Вот лишь некоторые из указанного в работах [12, 13] списка, а именно: новые связи между нейронами; молекулярные изменения синапсов; синтез РНК, белков, приводящих к структурным изменениям в синапсах, шипиках, дендритах, аксонах, изменениям в ядре клетки и др. В результате мы и приходим к важному свойству 2 цепей, отмеченному ранее. Таким образом, в процессе модификации или перестройки электрических (нейронных) цепей первого типа важными факторами являются изменения связей, геометрии, проводимости, диэлектрической проницаемости и т. п. (в микроэлектронике это называется конструктивно-технологическими и электрофизическими параметрами) соответствующих участков цепей, что достигается с помощью разнообразных биохимических процессов*. И здесь, по-видимому, нет или мало чего незначительного, так как фактически все основные составляющие нейронной цепи (тело клетки, аксон, дендриты, шипики, синапсы, ионные каналы и др.) являются нелинейными элементами электрической цепи. О важности факторов группы 3

* Поэтому очень важно, чтобы биохимические процессы в нейронных цепях не отклонялись от нормы (были в допустимых пределах). свидетельствуют и многочисленные экспериментальные данные, полученные для различных психических расстройств (см., например, [3, 23]).

Следует подчеркнуть, что индивидуальность нейронной цепи фактически и является предопределяющей материальной основой субъективности. Поэтому психические заболевания могут быть связаны с отклонениями функционирования электрических (нейронных) цепей мозга от нормальных режимов, которые вызваны факторами не только групп 1 и 2, но и группы 3. Более того, нельзя исключать совместное влияние факторов различных групп, учитывая определенную условность отмеченного разделения на группы факторов.

Итак, главным направлением при лечении психических заболеваний должно быть восстановление нормального функционирования поврежденных вследствие отмеченных факторов электрических (нейронных) цепей мозга или иная корректировка их работы. Главный вопрос — как это сделать?

Новые возможности

Известно, что традиционные методы лечения психических заболеваний, как правило, недостаточно эффективны. Если говорить о лекарствах, химических препаратах, то их главный недостаток неизбирательность [3]. Результат — для многих серьезных психических расстройств до сих пор нет эффективных терапевтических методов лечения. В то же время опытные нейрохирурги не стремятся вмешиваться в различные структуры мозга без серьезных показаний к этому ввиду возможности непредсказуемых побочных эффектов, нередко катастрофических.

Об оборудовании. В настоящее время используется широкий спектр экспериментальных методов и различных средств исследования мозга [3, 12, 13, 24]: компьютерная томография; позитронноэмиссионная томография; магнитно-резонансная томография (МРТ); функциональная МРТ; транскраниальное электромагнитное сканирование; электроэнцефалография; электрокортикография; магнитоэнцефалография; электрическое раздражение мозга (ЭРМ) с помощью микроэлектродной техники; глубокая стимуляция мозга (ГСМ); химические препараты и лекарства; исследования, основанные на разрушениях и патологиях мозга, и др. Каждый из методов и средств имеет определенные достоинства и недостатки, однако, анализ показывает, что все они еще достаточно грубы по разрешению (по пространству и/или по времени), обычно носят косвенный характер или дополнительно имеют другие достаточно существенные недостатки. По крайней мере, из наиболее часто применяемых на сегодняшний день "ни один метод не обладает необходимым пространственно-временным разрешением для прослеживания единичных нейронов и даже небольших групп нервных клеток, например колонок в коре" [24].

Таким образом, используемые в настоящее время инструментарий и методы лечения мозга характеризуются одним общим серьезным недостатком — грубостью.

Почему же тогда в ряде случаев достигается успех? Автор видит две основные причины. Во-первых, значимые наработки в медицине мозга, носящие главным образом эмпирический характер. И новое оборудование, несмотря на его по-прежнему относительную грубость, все же способствует более глубокому пониманию функционирования мозга. Более того, его можно и должно использовать в рамках предложенного комплексного подхода к исследованию мозга. Во-вторых, очень важное свойство мозга — пластичность [25, 26]. К счастью, оно в определенной степени сохраняется вплоть до весьма преклонного возраста [26, 27].

Остановлюсь на нескольких перспективных областях. Целесообразно прежде всего отметить интенсивно развиваемую в настоящее время область, в которой исследуются интерфейсы мозг-машина* (ИММ) (*brain—machine interface*). ИММ — система, реализующая прямую связь между мозгом и внешним устройством. Для восстановления ряда функций часто необходимо применять различные нейроимпланты. Так, для восстановления слуха используют кохлеарные импланты, а для восстановления зрения — импланты сетчатки. При этом применяют и нейрочипы, т. е. специализированные ИС. Отмечу, что кохлеарные импланты уже установлены более, чем у 200 000 человек. Имеются успехи и в восстановлении двигательных функций, способности общаться и других когнитивных функций. Особый интерес вызывает создание протезов целых областей мозга, в частности гиппокампа, с помощью специализированных кремниевых ИС. Перспективно использование и различных микроэлектромеханических систем (МЭМС) и НЭМС. Краткое описание основных достижений, новых идей (иногда фантастических, но высказанных известными учеными) в области ИММ дано в работе [3], а прогноз дальнейшего развития в работе [28].

Другая область связана с ГСМ, т. е. электрической стимуляцией глубинных структур мозга с помощью тонких электродов диаметром около 1,5 мм. Метод является развитием (продолжением)

ЭРМ, пионерами которого являлись В. Пенфильд, Х. Дельгадо, Н. П. Бехтерева, и грубость его отмечалась в работах [12, 13]. У медиков вызывает крайнее удивление высокая эффективность метода ГСМ при лечении ряда очень серьезных психических расстройств [3], в частности, болезни Паркинсона, депрессии, связанных с перевозбудимостью (гиперактивностью) определенных структур мозга. Положительные результаты достигнуты и при недостаточной возбудимости областей, например при выведении пациентов из комы [3]. Успехи ГСМ во многом вызваны следующими причинами: 1) на настоящий момент определены экспериментально области мозга, ответственные за многие психические заболевания [3]; 2) с помощью ГСМ происходит восстановление нормальных режимов функционирования соответствующих электрических (нейронных) цепей мозга. Хотя нейропсихологи часто связывают болезнь Паркинсона с разрушением нейронных цепей (фактор 1), а депрессию — с неправильными связями нейронных цепей (фактор 2), нельзя исключать и фактор 3, т. е. влияние отклонений от нормы биохимических процессов в нейронных цепях. Косвенно в пользу последней гипотезы свидетельствуют экспериментальные данные о стимуляции с помощью метода ГСМ роста новых нейронов в гипокампе [3]. Судя по всему, инициированные искусственно электрические процессы запускают каскады биохимических процессов, приводящих к росту новых нейронов, восстановлению связей между ними. В связи с этим мне кажется очень интересным исследовать влияние вариации электрических режимов стимуляции в методе ГСМ.

Учитывая интерпретацию мозга как объекта органической гибридной наноэлектроники, позволяющую по-новому взглянуть на его функционирование и кратко описанную выше, качественно новые возможности откроются в рассматриваемом вопросе при масштабном применении достижений наноэлектроники, наноматериалов и нанотехнологий (нанонаук в целом). Стратегическими направлениями должны стать разработка новых инструментария и методов лечения. Основными задачами при этом будут: 1) исследование; 2) лечение; 3) диагностика; 4) мониторинг; 5) контроль нейронных цепей и других составляющих мозга.

Отмечу, что в указанных ранее перспективных областях, связанных с ИММ и ГСМ, магистральным направлением усовершенствований является миниатюризация. Так, уже в настоящее время изготавливают кремниевые ИС наноэлектроники с проектными нормами 14 нм. Не вызывает сомнений, что такие самые современные технологии будут использованы для создания нейрочипов (нейрокомпьютеров), повышая их потенциал в ИММ ввиду малых (приемлемых) размеров при одновре-

^{*} Применяются и другие близкие по значению названия, например "нейрокомпьютерный интерфейс", "интерфейс мозг компьютер". Автор считает самым подходящим по смыслу термин "интерфейс мозг—машина", так как в нем используется наиболее общий, нежели "компьютер", и более верный по значению термин — "машина".

менном увеличении функциональных возможностей. В то же время применяемые зонды для реализации ГСМ пока достаточно грубы и могут приводить к кровотечениям, которые иногда заканчиваются инсультами [3]. Для усовершенствования подобных методов в идеале необходимо несколько условий." Во-первых, воздействие на строго определенную точку (место) нейронной цепи, а возможно и на комбинацию точек в пространстве и во времени, причем сигналом (сигналами) определенной формы (сила тока, частота и т. п.). Во-вторых, использование более совершенных электродов, например, в виде нанопроволок, так как с их помощью можно будет подключиться даже к определенной точке отдельного нейрона, т. е. к требуемому месту электрической цепи первого типа" [12, 13].

Подключать, по-видимому, можно будет не только нанопроволоки к любой локальной области нейронной цепи, но и другие наноустройства (нанотрубки, наноэлектроды, наносенсоры и др.) практически без разрушений в целях корректировки и восстановления (лечения и протезирования) работы, исследования и диагностики цепей. Перспективным для восстановления электрических связей* между нейронами является использование проволок с диаметром микрометрового и нанометрового диапазонов, а нано- и микротрубки, в принципе, можно применять не только для создания электрической связи, но и для транспорта различных химических средств, т. е. для более полноценного восстановления разрушенных связей, а также доставки медикаментов. Таким образом можно лечить, по крайней мере, некоторые болезни, вызванные факторами групп 1 и 2.

Очень интересным направлением, с которым связывают большие надежды, считается оптогенетика [3, 29]. Суть ее заключается в том, что внедрив светочувствительный ген (белок) в нейрон можно после его освещения возбудить нейронные цепи, отвечающие за определенные схемы поведения. Таким образом, допустимо будет не только устанавливать соответствующие нейронные цепи, но и управлять поведением. В настоящее время метод апробирован на мухах и крысах. Считается, что эта технология поможет в лечении таких серьезных психических расстройств, как болезнь Паркинсона, депрессия, а также улучшить метод ГСМ.

Многие из отмеченных продуктивных методов лечения мозга и некоторые диагностики, требуют вскрытия черепа, т. е. инвазивные методы, что вообще говоря, плохо. Наноэлектроника, наноматериалы и нанотехнологии (нанонауки в целом) могут дать импульс к интенсивному развитию малоинвазивных и неинвазивных методов, т. е. качественно новой медицине мозга.

К наномасштабу относят объекты, в которых хотя бы одно из измерений находится в диапазоне от 1 до 100 нм. Именно в этом диапазоне, как известно, находятся характеристические размеры многих основных биологических структур мозга (гены, ДНК, РНК, нейромедиаторы, белки и др.). Это имеет важное значение, так как сама Природа при создании мозга интенсивно использовала нанообъекты.

Отмечу, что в настоящее время все большее число психических расстройств связано именно с нанообъектами. Приведу лишь некоторые установленные факты [3, 23]. Так, большинство специалистов считает, что "у каждого психического расстройства своя генетическая база" [3], в частности, обнаружен общий генетический фактор пяти серьезных психических болезней, а именно: шизофрении, биполярного расстройства, аутизма, депрессии и синдрома дефицита внимания и гиперактивности. Более того, анализ ДНК показал, что четыре гена повышают риск возникновения таких расстройств, причем два отвечают за регуляцию кальциевых ионных каналов, т. е. ключевых НЭМС электроники мозга (см. ранее). Ряд психических расстройств связывают с недостаточностью (например, болезнь Паркинсона) или избыточностью (например шизофрения, синдром Туретта) тех или иных нейромедиаторов (дофамин, глутамат, серотонин, ацетилхолин и др.) [3, 23], т. е. отклонением их от нормы. Данные факты убеждают в том, что с психическими болезнями надо начать активно и целенаправленно бороться и на наноуровне.

Следовательно, основные способы возврата к нормальным режимам функционирования электрических (нейронных) цепей, отклонения от которых вызваны факторами группы 3, должны способствовать восстановлению выработки или хотя бы доставки до нормы соответствующих нанообъектов, в частности нейромедиаторов, а также транспорту лекарств, приводящих к нормализации биохимических процессов непосредственно в таких цепях. Так как доставка должна быть избирательной, дозированной, локальной, то проблемами станут средства и способы такой доставки.

О средствах доставки. Здесь опять же есть чему поучиться у Природы. Так, известно, что в везикулах (пузырьках) диаметром около 10—60 нм** [30] переносятся по аксону в синапс тысячи нейромедиаторов. Даже ДНК (с длиной около 2 м) типичной человеческой клетки в скрученном виде упа-

^{*} И тут также будет очень важным свойство пластичности мозга. Поэтому, хотя бы иногда, будет достаточно просто восстановить электрическую связь в областях мозга и/или между ними.

^{**} В литературе приводятся отличающиеся сведения, однако типичным является диапазон от 10 до 100 нм, т. е. входящий в нанометровый диапазон.

кована в ядре с диаметром всего около 0,005 мм* [31]. Поэтому средствами доставки в мозг могут и должны стать микро- и нанообъекты, например, сферы, частицы, капсулы, цилиндры, трубки микрометрового и нанометрового характеристических размеров, содержащие необходимые материалы. Даже первые экспериментальные результаты [32-34] по доставке лекарств с помощью подобных искусственных микро- и нанообъектов при лечении различных заболеваний человека, включая рак, весьма убедительно свидетельствуют о больших возможностях данного подхода. При доставке могут быть использованы различные воздействия (магнитное, ультразвуковое, тепловое и др.), молекулярные моторы, углеродные нанотрубки (УНТ) и др., в том числе средства, которые в состоянии преодолевать гематоэнцефалический барьер** [34].

Способы доставки, по-видимому, составят еще большую проблему. Ситуация будет проще при разработке инвазивных методов. В этом случае применение найдут различные микро- и наноустройства, включающие зонды, трубки, проволоки, волокна, скальпели, лазеры и т. п. с характеристическими размерами микрометрового и нанометрового диапазонов.

Гораздо сложнее будет при разработке малоинвазивных и неинвазивных методов. Перспективным является использование различных магнитных наночастиц и нанокапсул, проводимых по структурам мозга с помощью электромагнитных устройств. Особый интерес представят и углеродные наноматериалы [35-37]. Так, в настоящее время продемонстрирована экспериментально чувствительность УНТ к электромагнитному сигналу. Более того, проводятся интенсивные исследования по разработке нанорадио на УНТ [35, 36, 38, 39]. В связи с этим можно представить миниатюрную "подводную лодку", собранную из наночастиц, включающую нанорадио на УНТ, лекарства и нанообъекты и транспортирующую по кровеносной системе или/и нервной ткани в строго определенное место мозга, например к опухоли, и выгружающей спасительные средства по радиочастотному сигналу извне, а затем выходящую из организма (мозга)***. Не исключена возможность использования подобных "подводных лодок" для восстановления (проводки) нейронных связей с помощью микро- и нанопроволок (трубок, волокон и т. п.).

Более кардинальным решением проблемы, однако, будет возврат к идее Р. Фейнмана и А. Хиббса о создании "микроскопических роботов", "крошечных механических "хирургов", "крошечных автоматов" [40] или создании ремонтных бригад из микро- и нанороботов. Учитывая высочайшую сложность мозга, практической реализацией этой прекрасной идеи придется заниматься всерьез на микро- и наноуровне.

Заключение

Проведенное краткое рассмотрение основных направлений двух глобальных программ исследования мозга BRAIN Initiative (США) и Human Brain Project (ЕС) выявил их недостатки. Кроме того, к отмеченным выше следует добавить тот факт, что в этих программах не учитывается в достаточно полной мере индивидуальность нейронных цепей. Так, в коннектоме человека проблематично учесть многочисленные факторы группы 3, которые определяют внутренние свойства цепей и могут быть важны в психических заболеваниях человека, т. е. в живом мозге. Нейрокибернетический подход на основе транзисторных моделей формален и груб, так как не учитывает многих реально протекающих в мозге процессов.

Предложенная интерпретация мозга как объекта органической гибридной наноэлектроники позволяет надеяться на качественный прорыв в исследовании и лечении мозга с применением достижений нанонаук, в частности, наноэлектроники, наноматериалов, нанотехнологий. В работе отмечены основные возможные пути (потенциал) их использования, т. е. перспективы различных направлений. С одной стороны, так как мозг — это объект естественной наноэлектроники, то особую перспективу представляет протезирование не только отдельных участков, но и целых его областей и структур с помощью устройств искусственной электроники. Главным нашим союзником при этом будет сам мозг, в частности его пластичность. А с другой стороны, Природа на примере мозга показывает нам магистральный путь развития искусственной электроники после закона Мура.

В целом, до тех пор пока не будет создана общепризнанная и верная теория функционирования мозга, вряд ли какая-нибудь одна стратегия (подход) его исследования приведет к полномасштабному успеху. Хотя автор и считает предложенные интерпретацию и комплексный подход**** наиболее правильными и гибкими по сравнению с известными, включая рассмотренные, на данном

^{*} Приводимые в литературе данные также различаются. ** Проблема, которую проще решить именно на нано-

уровне. *** Впервые подобная идея была высказана автором на Российской научно-технической конференции "Гибкая электроника" (13—15 ноября 2013 г., г. Санкт-Петербург) в ответе на вопрос о возможности использования нанорадио в медицине.

^{****} Предложенный комплексный подход может быть реализован относительно быстро в первом приближении, а в дальнейшем возможны модификации и уточнения. Допустима комбинация и с коннектомикой.

этапе необходимо развивать и применять разнообразные стратегии, что обязательно приведет к более глубокому пониманию функционирования мозга и, как следствие, к успеху в лечении самых различных психических заболеваний человека. Задача здесь, действительно, очень тяжелая и трудоемкая и, по-видимому, растянется на десятилетия, если не больше, однако ставки запредельно высоки. И это не только разгадка главной загадки Природы, а что более важно — полноценная жизнь многих миллионов людей, в том числе дорогих и любимых!

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность моим ученицам Н. В. Коломейцевой и И. А. Романовой за подготовку рукописи статьи к печати.

Список литературы

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

2. Майерс Д. Психология. Минск: Попурри, 2006. 848 с.

3. **Kaku M.** The Future of the Mind: The Scientific Quest to Understand, Enhance, and Empower the Mind. New York: Doubleday Publishers, 2014. 400 p.

4. Гинзбург В. Л. "Физический минимум" — какие проблемы физики и астрофизики представляются особенно важными и интересными в начале XXI века? // УФН. 2007. Т. 177, № 4. С. 345—346.

5. **The White** House Brain Initiative. URL: https://www. whitehouse.gov/BRAIN

6. **Seung S.** Connectome: How the Brain's Wiring Makes Us Who We Are. New York: Houghton Mifflin Harcourt, 2012. 384 p.

7. Human Brain Project. URL: https://www.humanbrainproject.eu

8. **Научная** сессия Общего собрания Российской академии наук // Вестник Российской академии наук. 2010. Т. 80, № 5–6. С. 397–521.

9. Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники // "Нанотехнологии — 2012". Труды Международной научно-технической конференции, г. Таганрог, Ростовская область, Россия, 25—29 июня, 2012 г. С. 17—18.

10. Абрамов И. И. Мозг — объект наноэлектроники // 22-я Международная Крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии". Материалы конференции. Крым, Украина, 2012 г., Т. 1, С. 17—19.

11. **Abramov I. I.** The brain is a nanoelectronic object // International Conference "Micro- and Nanoelectronics — 2012". Book of Abstracts. October 1st—5th, 2012. Moscow-Zvenigorod, Russia. P. O1–10.

12. Абрамов И. И. Мозг как объект электроники. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 80 с.

13. **Abramov I. I.** Brain as an Object of Electronics. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 76 p.

14. Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть I // Нано- и микросистемная техника. 2013, № 1. С. 52—54.

15. Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть II // Нано- и микросистемная техника. 2013, № 3. С. 45—53.

16. Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть III // Нано- и микросистемная техника. 2013, № 5. С. 45–54. 17. Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть IV // Нано- и микросистемная техника. 2013, № 6. С. 49—53.

18. Свааб Д. Мы — это наш мозг: От матки до Альцгеймера. СПб.: Изд-во Ивана Лимбаха, 2014. 544 с.

19. Батуев А. С. Физиология высшей нервной деятельности и сенсорных систем: Учебник для вузов. СПб.: Питер. 2010. 317 с.

20. **Revonsuo A.** Consciousness. The Science of Subjectivity. Hove and New York: Psychology Press, Taylor & Francis Group, 2010. 324 p.

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

22. Гордеева О. В. Измененные состояния сознания: Природа, механизмы, функции, характеристики: Хрестоматия. М.: Когито-Центр, 2012. 254 с.

23. Джуан С. Странности нашего мозга. М.: РИПОЛ клас-сик, 2011. 352 с.

24. **Cognition**, Brain, and Consciousness. Introduction to Cognitive Neuroscience. Second Edition / Ed. by B. J. Baars, N. M. Gage. Amsterdam: Elsevier, 2010. 658 p.

25. Рамачандран В. С. Мозг рассказывает. Что делает нас людьми. М.: Карьера Пресс, 2012. 422 с.

26. Дойдж Н. Пластичность мозга. Потрясающие факты о том, как мысли способны менять структуру и функции нашего мозга. М.: Эксмо, 2010. 544 с.

27. Крайг Г., Бокум Д. Психология развития. СПб.: Питер, 2004. 940 с.

28. **Roadmap.** The futurn in brain/neural-computer interaction: HORIZON—2020. URL: bnci-horizon-2020.eu/roadmap

29. Хорост М. Всемирный разум. М.: Эксмо, 2011. 288 с.

30. Хомутов А. Е., Кульба С. Н. Анатомия центральной нервной системы: учеб. пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 315 с.

31. Уиллет Э. Генетика без тайн. М.: Эксмо, 2008. 224 с.

32. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год / Сб. под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 152 с.

33. **Нанотехнологии.** Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения — 2008 год / Сб. под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера. 2008. 432 с.

34. **Biomedical** Nanostructures / Ed. by K. E. Gonsalves, C. R. Halberstadt, C. T. Laurencin, L. S. Nair. Hoboken, New Jersey: John Wiley& Sons, 2008. 516 p.

35. Быстров Р. П., Гуляев Ю. В., Никитов С. А., Соколов А. В. Микро- и наноэлектроника применительно к системам радиолокации и радиосвязи // Успехи современной радиоэлектроники. 2010. № 9. С. 11—50.

36. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 488 с.

37. Ferrari A. C., Bonaceorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S., et al. Science and technology roadmap for graphene, related twodimensional crystals, and hybrid systems // Nanoscale. 2015, Vol. 7. P. 4598–4810.

38. Абрамов И. И., Лабунов В. А. Проблемы и перспективы разработки нанорадио на углеродных нанотрубках // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: материалы 21-й Международной Крымской конференции, Севастополь, Украина, 12—16 сентября, 2011. Т. 1. С. 28—30.

39. Barkaline V. Abramov I., Belogurov E., Chashynski A., Labunov V., Pletezhov A., Shukevich Y. Simulation of carbon nanotubes and resonant excitation of their mechanical vibrations by electromagnetic field for nanoradio applications // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2012. Vol. 15, N. 1. P. 23–42.

40. **Фейнман Р.** Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир // Химия и жизнь — XXI век. 2002. № 12. С. 20–26.

Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, nanodev@bsuir.edu.by

Prospects of Nanoelectronics, Nanomaterials and Nanotechnologies in Research and Medicine of the Human Brain

The author presents the prospects of nanoelectronics, nanomaterials and nanotechnologies in research and medicine of the human brain within the proposed full electronic interpretation of its functioning, and analyses the US and EU main projects concerning the human brain – BRAIN Initiative and Human Brain Project.

He points out the drawbacks of the two main research directions of those projects based on a human connectome and neurocybernetic approach with the use of the transistor models. He demonstrates that the proposed full electronic interpretation of human brain functioning and the combined hierarchical approach of its detailed analysis, based on multilevel simulation in conjunction with the experimental methods, are more flexible in comparison with the indicated approaches. In particular, the combined approach allows us to take into account various additional processes, secondary to the main ones. Thus, the developed approach is open for modifications. As a result, it is more suitable for research and medicine of the human brain.

Keywords: nanoelectronics; nanomaterials; nanotechnologies; human brain; full electroriic interpretation; combined hierarchical approach; human connectome; neurocybernetic approach

I dedicate this article to the blessed memory of my mother — Galina Kazimirovna Ganysh (Adutskevich), former juvenile prisoner of the Nazi concentration camps of Osventsim, Buchenwald and Bergen-Belzen.

Introduction

The complexity of the human brain makes it a fantastic object. The number of the nervous cells is $10^{10}...10^{12}$, of synapses $-10^{14}...10^{15}$, and even greater is the number of the ionic channels and molecules (the key structures) about 10^{22} per 1 cm³. Very impressive is the brain's memory volume used for information storing. There are different estimations: $10^{15}...10^{16}$ bits [1]; $10^9...10^{12}$ bits [2]. An even more impressive estimation of the total information volume by the number of possible neural states is presented in the work [3]: 2^{NK} , where N — is the full number of neurons ($N = 10^{11}$), K — is the number of generations of actuation ($K \gg 1$), it is really an astronomical figure.

Especial result of functioning of this information system is consciousness* — the main riddle of Nature. It was not without reason that Vitaly Ginzburg, Nobel Prize Winner, believed that "explanation of the origin of life and thinking on the basis of physics alone was one of the three great problems of the modern physics" [4].

The aim of the article is analysis of the prospects of nanoelectronics, nanomaterials and nanotechnologies in research and medicine of the human brain, and also of the main US and EU programs** for its studying BRAIN Initiative and Human Brain Project. The methodological basis for this is the proposed by the author full electronic interpretation of the brain functioning and a complex hierarchical approach based on multilevel modelling in combination with the experimental methods.

US and EU programs for brain studying

Approximately in 2013 two grandiose by their scale and ambitious by their aims human brain research programs of the USA and EU countries were announced.

BRAIN (Brain Research through Advancing Innovative Neurotechnologies) Initiative was announced by the US president in April, 2013 [5] with the volume of financing up to 3 billion dollars from the federal budget. The initiative was dubbed as one of the Great Challenges. It was expected to be more large-scale and complex than the Human Genome Project. One of its basic directions will be mapping of all the neurons of the human brain (development of a human connectome). The brain connectome was expected, at first, to help look into many mental diseases (disease of Alzheimer and Parkinson, schizophrenia, dementia, etc.), and subsequently to treat them. The forerunner of this initiative was Human Connectome Project of the National Health Institute of the USA [6]. Mapping was begun from the nervous system of a worm (*C. elegans*), containing only 7 thousand bonds. I would like to point out that the human connectome is approximately 100 billion times bigger. For more details concerning the connectome see the book by Professor S. Seung [6].

Human Brain Project (HBP) was announced by the European Commission practically simultaneously with the Initiative of the USA, the volume of financing of which was about 1,2 billion euros. According to the program, understanding of the human brain is one of the greatest challenges for the science of the 21st century [7]. HBP includes 13 subprogrammes. One of the basic directions will be development of a model of a human brain on transistors with the use of supercomputers. This actually is a neurocybernetic approach.

In general, the above approaches are a kind of movement to each other and continuation of the previously implemented projects, namely [3]: Human

^{*} Here it is obvious that the dialectic law on transition of quantity into quality is true.

 $[\]ast\ast$ The author uses a more true translation into Russian — the word "program".

Connectome Project, Blue Brain, IBM projects, Allen Human Brain Atlas, etc.

In the given section I will enumerate only the most essential drawbacks of the basic approaches of the above programmes, which are noted, as a rule, by the heads or participants of the projects (see, for example, [3, 6]).

About the connectome. To my mind, among the basic drawbacks of the main approaches* are the following:

1. Very long period of time necessary for obtaining of the connectome. Thus, obtaining of a single finished connectome of a worm required a decade.

2. So far a connectome can be found only from a dead brain.

3. According to Professor Seung, full quantity of information in the human connectome is about 10^{20} bytes. And, generally speaking, we do not know what to do with it. As a result Professor Seung lost hope in finishing the project, not only because of the problems with obtaining of the information, but also because of the problems with its processing (the problem with decoding of the connectome). He also had his doubts concerning the very theory of the connectome, the main principle of which was [6]: "The function of a neuron is determined mainly by its bonds with the other neurons". As it is apparent from below, those doubts were not unreasonable.

About the neurocybernetic approach. In my opinion, the basic drawbacks of the approach are the following: 1) The bonds are modelled only between the cortex and thalamus, i.e. most part of the brain is not considered; it is not clear, if this modelling reflects the reality; 2) There are no supercomputers of the demanded productivity, therefore the approach is realised stage by stage, beginning from modelling of the brain of more primitive animals, mice, in particular.

So, the common drawbacks of both basic approaches are the following: 1) Very long period of time for obtaining of information concerning the human brain; 2) Huge volumes of the expected information, understanding of which would require, apparently, correspondingly long periods of time. What does that mean?

A good review of the most important research works of the brain implemented in Russia was given at the scientific session of the General Meeting of the Russian Academy of Sciences "Brain: the Fundamental and Applied Problems" [8]. Although "The Program of the Fundamental Scientific Researches of the State Academies of Sciences for the period of 2013—2020" devoted considerable attention to the problem, it did not result in creation of such a global program for the brain research in comparison with the ones mentioned above.

Full electronic interpretation of the brain functioning

The reports of the international conferences [9–11], monographs [12, 13] and a number of articles [14–17] describe a complex hierarchical approach to the re-

search of the human brain, based on multilevel modelling in combination with the experimental methods, within the framework of a full electronic interpretation of its functioning. Since they are described in detail in [12, 13], here I will point out only the basic moments, which will be important for the article.

The main problem with studying of the brain functioning, especially of the mental functions at the neurophysiological level, is connected with the fact that it is a tangle of a big number of physical and chemical processes. In this connection **hypothesis number one** is accepted: *according to it, the dominating influence on the brain functioning was rendered by the electric processes.* Thus, information processing in a brain takes place basically at the level of the electric processes. Other kinds of essentially important processes, i.e. the chemical processes, ensure, first of all, support for the neuronic chains (electric circuits) of a brain, and also their modification.

For the first time it is demonstrated, that a neuronic chain of a brain can be interpreted as a nonlinear electric circuit of the first type, having the following properties: 1) At first, the neuronic chain is a growing and later a modified electric circuit (the basic difference from the integrated circuits (IC) – the electric circuit of the second type); 2) The nonlinear electric circuit of the first type is characterized by an extremely difficult topology and a variation of the properties comprising, as it would seem, the same elements (bodies of cells, axons, dendrites, spinules, synapsis, etc.); 3) Electric circuits of the first type can demonstrate a big variety of behavior. depending on both the incoming signals, and on the signals passing through them; 4) From the point of view of electronics, the brain of an adult person is a set of nonlinear electric circuits (neuronic chains) of two kinds: which cannot be modified and which can be modified.

Since the key elements in the electric circuits (neuronic chains) of a brain are ionic channels — complex nanoelectromechanical systems (NEMS), the brain as a whole was interpreted not as just an object of electronics, but as an object of organic hybrid nanoelectronics [12, 13]. I should point out the basic difference from IC of the solid-state micro- and nanoelectronics. In them the active elements are diodes and transistors. Thus, Nature opted for another, very different road.

Within the framework of the proposed full electronic interpretation of the brain functioning, the brain's functioning is roughly considered. Three types of the mode of its work as a set of nonlinear electric circuits were singled out, namely: 1) under an external influence; 2) without an external influence (internal); 3) mixed. All the separate operation modes of a brain, including perception, memory, thinking and other mental functions, belong to one of the specified types. Moreover, any specific operation mode of a brain is a result of passage of the electric signals via the corresponding set of the electric circuits, at that, the basic possible operations are: comparison, coding, decoding, action command, modification of the neuronic chains.

Thus, a thought is decoding (internal reproduction) of the electric signals, initiated by the brain itself and passing via various neuronic chains of the brain of the cor-

^{*} It is impossible to analyse all the projects of the programs, because a very big number of experts from the West, including the leaders in various areas of neuroscience, take part in them. And that means that breakthrough results can be obtained in other directions.

responding space-time configuration. Hence, a thought is a kind of a reverse process to processing of the incoming information (direct procesis), initiated, apparently, mainly by the brain cortex, i.e. the currents pass via the neuronic chains, while images, concepts, etc. appear as a result of decoding of the information containing in the corresponding neuronic chains.

Let us make some addions and specifications to the theory [12, 13] briefly described above.

The modern experimental data [3] suggest a conclusion that the sphere, responsible for realization is the prefrontal brain cortex of the frontal lobe*. Thus, initiation and possible tracking of the thinking activity takes place in the neuronic chains of this sphere, and then flexible binding happens with the neuronic chains of various structures and spheres of the brain, depending on the character of the thought. If, as a result, any action happens, for its comprehension it will be necessary, that the information would come for processing to the prefrontal brain cortex. As a result, a natural delay occurs, the fact which caused a very rough discussion in the neurophysiological literature (the known experiment of B. Libet of 1985 "about a free will" [3]. It turns out, that, at first, we operate, and then we realise it. In the light of the stated above this frequently occuring delay becomes clear. In the long run, nevertheless, it is the brain that takes a decision, not someone from the other world. In this connection, from my point of view; a sharp contraposition of the conscious and subconscious activities of a brain is incorrect. The basic difference is that in case of a comprehension of that or other activity an obligatory participation of the neuronic chains of one more area – prefrontal brain cortex is necessary. At the same time, it is known, that the overwhelming number of human actions are carried out at a subconscious level and only an insignificant part — at the conscious level. In the latter case the quality of activity can be essentially improved. However, payment for this is the above-mentioned delay owing to the necessity of participation in the information processing of, at least, one more area of the brain, responsible for comprehension. In some cases this is not necessary, or can even be harmful, therefore, many human actions occur in an automatic mode (at the subconscious level).

Of great interest is the problem of connectivity [3] between the neuronic chains of various areas of a brain in the course of its functioning. Flexibility of binding is reached, at least, at three levels: 1) Bonds between the areas and/or structures; 2) Neural ensembles (various neural ensembles can participate in the areas and structures); 3) Neurons (the neurons themselves are multifunctional). This complicates greatly the analysis. In the light of the proposed full electronic interpretation, very convincing (due to the enormous number of neurons) is the developed theory about synchronisation of the fluctuations in the neuronic chains of various sec-

tions of a brain [3]. Apparently, for the first time this idea was expressed already by A. Ukhtomsky and developed by F. Krik and K. Kokh, V. Singer and D. Edelman, and others. It was established that for the conscious activity gamma-waves with frequency of about 40 Hz were important. Earlier [12, 13] it was already noted, that "the cogitative activity, apparently, was the essence of the macroscopical collective phenomena in the nonlinear electric chains of the first type" and had a kind of a resonant character. These views do not contradict the theory about synchronisation of fluctuations.

According to A. Revonsuo [20] the theory [12, 13] can be classified as a monistic materialistic theory of consciousness of the emergent type. As it was mentioned, it contains specific processes of a higher level — macroscopical collective phenomena in the nonlinear electric circuits (neural chains) of a brain.

Complex approach to the brain research

The proposed full electronic interpretation of the brain functioning served as a basis for a complex hierarchical approach to its research, based on multilevel modelling in combination with the experimental methods [12, 13].

Development of the approach required introduction of two more hypotheses [12, 13]. So, arguments appeared that, on the one hand, the mental functions of a brain could not be described precisely by means of the quantum mechanics, and on the other hand, - in principle the brain functioning could be described with a high (sufficient) degree of accuracy with application of the formalism of the quantum mechanics at the modern level of its development. The latter statement is hypothesis 2 about the sufficiency of the quantum mechanics. Also there were arguments in favour of hypothesis 3: a strict mathematical description of a brain operation by means of the quantum mechanics belongs to the hard-to-solve prob*lems of NP class.* Thus, strict modelling of a brain at the level of the quantum mechanics is impossible now and in the foreseeable future. A rational solution in the existing situation is a complex hierarchical approach on the basis of the multilevel brain modelling in combination with the experimental methods. One of the possible ways of realisation of such an approach is described in [12, 13].

An important advantage of the approach is a possibility of taking into account various "chemical, thermal and other significant processes" and influences [12, 13], i.e. their property of openness. In particular, it is possible to take into account the influence of the glia cells, which 10 times outnumber the neurons; the bulk currents [20]; possible modifications in the neuron chains, in particular, not long ago it was established that memories (the internal mode of the brain operation in accordance with the proposed interpretation) can change the structure of protein [3], etc. This will require development of the corresponding models. Even the above mentioned factors involve a lot of uncertainces. However, rather simple ways of taking into account of the less important factors are possible — their influence can be described by means of the leakage current, parasitic elements in the models of electric circuits (neural chains) of the first type, taking into account more significant processes.

^{*} One should not forget that "for normal functioning of consciousness" of crucial importance are "cerebral cortex of big hemispheres, thalamus and functional bonds between these areas of the brain" [18]. This underlines special importance of a system principle in the work of a brain [19].

Essence of mental diseases

The proposed interpretation allows us to connect the mental diseases with a deviation of functioning of the electric (neural) chains of a brain from the normal* modes. The deviations can be caused by numerous factors. Analysis demonstrated that, apparently, we can conditionally refer to them the following: 1) The factors connected with destruction of chains; 2) The factors caused by wrong bonds of the functioning chains; 3) The factors determined by the changes in the design-technological and electrophysical parametres of the chains [12, 13], including the biochemical processes in them. As a whole, these and other factors lead to changes (deviations from norms) in the electric modes of the chains' functioning.

Apparently, mental diseases result from the most essential problems in functioning of the chains. In this connection the importance of the factors of groups 1 and 2 is the most obvious. They are exactly the aim of the human connectome project. However, it would be incorrect to connect all the mental diseases only with the factors of groups 1 and 2. The situation is more complex. We will consider factors of group 3 in more detail.

Let us return to the question, what determines individuality of the neuronic chains. This is considered in detail in [12, 13]. In particular, it is shown, that the neuronic chains are characterized by extremely complex (actually, individual) topology. In principle, in each person the stored information is coded exactly in the topology of a neuronic chain (factors of groups 1 and 2). However, individuality of a neuronic chain can be influenced by many factors. Here are only some of the list containing in [12, 13], namely: new bonds between the neurons; molecular changes of synapses; synthesis of RNA, proteins leading to the structural changes in synapses, spinules, dendrites, axons, changes in the nuclei of cells, etc. As a result we come to an important property of the 2 chains mentioned above. During the process of modification or reorganisation of the electric circuits (neuralchains) of the first type, the important factors are the changes in the bonds, geometry, conductivity, dielectric permeability, etc. (in microelectronics they are called design-technological and electrophysical parametres) of the corresponding sites of the chains, which is reached by means of the biochemical processes**. Here, apparently, actually all the basic components of a neuronic chain (cell body, axon, synapses, spinules, dendrites, ionic channels, etc.) are nonlinear elements of an electric circuit. Numerous experimental data testify to the importance of the factors of group 3 for various mental disorders (for example, [3, 23]).

It is necessary to underline, that *individuality of a neuronic chain actually is a predetermining material basis of subjectivity*. Therefore, the mental diseases can be connected with deviations of functioning of the electric circuits (neural chains) of a brain from the normal modes, which are caused by the factors of not only groups 1 and 2, but also of group 3. We cannot exclude a joint influence of the factors of various groups, considering a certain conditional character of the noted division into the groups of factors.

So, restoration of normal functioning of the damaged electric circuits (neural chains) of a brain or other correction of their operation should be the mainstream in treatment of the mental diseases. The main question is as how to do this?

New opportunities

As is known, the traditional methods of treatment of mental diseases, as a rule, are insufficiently effective. If we talk about medicines and chemical preparations, their main drawback is that they are nonselective [3]. The result is that for many serious mental disorders there are still no effective therapeutic methods of treatment. At the same time, experienced neurosurgeons do not interfere in different brain structures without substantial reasons because of unpredictable and often catastrophic side effects.

Equipment. For brain research a wide spectrum of experimental methods are used [3, 12, 13, 24]: computer and positron-emission tomography, magnetic resonance tomography (MRT), functional MRT, transcranial electromagnetic scanning, electroencephalography, electrocorticography, magnetoencephalography, electric irritation of a brain (EIB) by means of microelectrode technologies, deep stimulation of a brain (DSB), chemical preparations and medicines, researches based on bfain destructions and pathologies, etc. Each method has certain advantages and drawbacks, however analysis shows, that all of them are rather rough by their resolution (in space and/or time), usually have indirect character or in addition have other essential drawbacks. In any case, "none of the frequently applied methods has the necessary space and/or time resolution for tracing of single neurons and even groups of neuronic cells, for example, columns in brain cortex" [24].

Thus, used the applied instruments and methods of brain treatment are characterized by one common and serious drawback — roughness.

Then, why a success is reached in some cases? The author sees two principal reasons for that. Firstly, significant success in the brain medicine has mainly an empirical character. New equipment, despite its relative roughness, nevertheless, promotes deeper understanding of a brain functioning. It can and should be used within the framework of the proposed complex research approach. Secondly, a very important property of the brain is its plasticity [25, 26]. Fortunately, to a certain degree it remains up to a rather old age [26, 27].

I will dwell upon the perspective areas. It would be appropriate to mention the intensively growing area,

^{*} The question "of normality" in psychology is a matter of principle and at the same time it is very difficult. However, in neuropsychology the concept of "a norm of a mental function" was introduced long time ago [21] and is one of the most important ones. Without this concept it is impossible to implement the research of the changed states of consciousness — an intensively developing area of psychology (see, for example, [22]).

^{**} Therefore it is very important, that the biochemical processes in the neuronic chains do not deviate from the norms and remain within the admissible limits.

using the brain-machine interface* (BMI). BMI is the system realizing a direct communication between a brain and an external device. For restoration of some functions it is often necessary to apply various neuroimplants. So, for restoration of hearing the cochlear implants are used, and for sight restoration — the retina implants. Neurochips, i.e. special IC, are also applied. The cochlear implants are already installed in more, than 200 000 persons. There is success also with restoration of the movement functions, abilities to communicate and others cognitive functions. Of special interest is development of artificial limbs for the whole areas of a brain, of hippocampus, in particular, by means of special silicon IC. Use of microelectromechanical systems (MEMS) and NEMS is also promising. A brief description of the basic achievements, new ideas (sometimes fantastic, but announced by well-known scientists) in the field of BMI is given in [3], and the development forecast - in [28].

Another area is connected with DSB, i.e. electric stimulation of deep brain structures by means of thin electrodes with diameter of about 1,5 mm. The method is development of EIB, pioneered by V. Penfild, H. Delgado and N. Bekhtereva. Its roughness was marked in [12, 13]. Physicians are very surprised with high efficiency of DSB method in treatment of some very serious mental disorders [3]; in particular, Parkinson's disease, depressions caused by overexcitation (hyperactivity) of certain brain structures. Positive results were reached also in case of insufficient excitability of the areas, for example; when patients were withdrawn from a coma [3]. To a great degree the success of DSB is due to the following reasons: 1) the areas of the brain responsible for many mental diseases [3] were determined experimentally; 2) by means of DSB a restoration of the normal modes of functioning of the corresponding electric circuits (neural chains) of the brain takes place. Although neuropsychologists often connect Parkinson's disease with destruction of the neuronic chains (factor 1), and depression — with the wrong bonds of the neuronic chains (factor 2), factor 3 should not be excluded, i.e. the influence of the deviations from the norms of the biochemical processes in the neuronic chains. The latter hypothesis is indirectly supported by the experimental data on stimulation by means of the DSB method of the growth of new neurons in hippocampus [3]. Apparently, the artificially initiated electric processes provoke cascades of the biochemical processes leading to the growth of new neurons, and restoration of the bonds between them. In this connection, it is very interesting to investigate the influence of the variation of electric modes of stimulation in the DSB method.

Taking into account the interpretation of a brain as an object of organic hybrid nanoelectronics. allowing a new vision of its functioning and described briefly above, qualitatively new opportunities are open in the discussed question in case of large-scale application of the achievements of nanoelectronics, nanomaterials and nanotechnologies (nanosciences in general). The strategic directions should be development of new instruments and methods of treatment. The primary goals will be: 1) research; 2) treatment; 3) diagnostics; 4) monitoring; 5) control of the neuronic chains and other brain components.

In the above perspective areas connected with BMI and DSB, the main direction is miniaturization. So, silicon IC nanoelectronics with design norms of 14 nm are already produced. No doubt, that such advanced technologies will be used for creation of neurochips (neurocomputers), raising their potential in BMI due to their small (acceptable) sizes with a simultaneous increase of their functionalities. The presently applied probes for realisation of DSB are rather rough and can lead to bleedings, sometimes ending with strokes [3]. Ideally, for improvement of the methods certain conditions should be met. "Firstly, influence should be applied to a strictly certain point (spot) of the neuronic chain, and, possibly to a combination of points in the space and time, at that, this should be done by the signals of a certain form (current strength, frequency, etc.). Secondly, more sophisticated electrodes are necessary, for example, in the form of nanowires, because this will make it possible to get connection even to a certain point of a separate neuron, that is, to the required spot of the electric circuit of the first type" [12, 13].

Apparently, it will be possible to connect to any local area of a neuronic chain not only nanowires, but also other nanodevices (tubes, electrodes, sensors, etc.) practically without destruction, for the purpose ofcorrection and restoration (treatment and prosthetics), research and diagnostics of the chains. For restoration of the electric bonds** between the neurons very promising is the use of wires with diameters of the micrometer and nanometer bands, while the nano- and microtubes can be applied for establishment of the electic ties and transport of various chemicals, that is, for a full restoration of the destroyed bonds and delivery of medicines. Thus, it will be possible to treat at least certain diseases, caused by factors of group 1 and 2.

Very interesting direction is optogenetics [3, 29]. Its essence is that by introduction of a light sensitive gene (protein) in a neuron, after its illumination it is possible to excite the neuronic chains responsible for certain schemes of behaviour. It is possible not only to establish the corresponding neuronic chains, but also to control their behaviour. The method was tested on flies and rats. This technology is believed to improve treatment of such mental disorders as Parkinson's disease, depression and also can improve the DSB method.

Many of the above productive methods of brain treatment and even some diagnostics require cephalotomy, in other words, these are the invasive methods, which is not so good. Nanoelectronics, nanomaterials and nanotechnologies (nanoscience as a whole) can give an impetus to

^{*} Other terms, close in their meaning, are also applied, for example, "neurocomputer interface", "interface-brain-computer". The author believes that the most suitable by its meaning is expression "interface-brain-machine", because the term "machine" is more general and true than "computer".

^{**} Here, the property of plasticity of a brain will also be important. Therefore, sometimes it will be sufficient just to restore the electric bond in the areas of brain and/or between them.

an intensive development of little-invasive and noninvasive methods, i.e. qualitatively new brain medicine.

The objects referred to a nanoscale have at least one of their dimentions in the range from 1 up to 100 nm. Exactly within this range are the typical sizes of many basic biological brain structures (genes, DNA, RNA, neuromediators, proteins, etc.). This is important, because Nature itself used nano-objects intensively for creation of the brain.

I should point out that increasingly many mental disorders are connected with nano-objects. Let me present some facts [3, 23]. Thus, most specialists believe "that each mental disorder has its genetie basis" [3], in particular, a common genetic factor of five mental illnesses was discovered, namely: schizophrenia, bipolar disorder, autism, depression, attention deficit disorder and hyperactivity. DNA analysis demonstrated, that four genes raise the risk of occurrence of such disorders, while two of them are responsible for regulation of the calcium ionic channels, i.e. key NEMS of the brain electronics. A number of mental disorders are connected with insufficiency (Parkinson disease) or redundancy (schizophrenia, Turret syndrome) of the neuromediators (dopamine, glutamate, serotonin, acetylcholme, etc.) [3, 23], i.e. their deviation from the norms. The given facts convince us that it is necessary to begin an active and purposeful struggle with the mental illnesses also at the nanolevel.

Hence, the basic ways of returning to the normal modes of functioning of the electric circuits (neural chains), the deviations from which are caused by factors of group 3, should promote restoration of generation or delivery of the corresponding nano-objects to up to the standards, in particular, this refers to the neuromediators, and also to the transport of the medicines leading to normalization of the biochemical processes in such chains. Since such delivery should be selective, dosed and local, the problems will be with the means and ways.

Means of delivery. Here, again, we should learn from Nature. Thus, vesicles (vials) with diameters of about 10-60 nm* [30] transport thousands of neuromediators via axon to synapse. Even DNA (with the length of about 2m) of a typical human cell in a twisted form is packed in a nucleus with a diameter of about 0,005 mm^{**} [31]. Therefore, the means of delivery to the brain should be micro- and nano-objects, for example, spheres, particles, capsules, cylinders, tubes, etc. of the nanometer sizes, and containing the necessary materials. Even the first experimental results [32–34] of delivery of medicines by means of such artificial objects for treatment of various human diseases, including cancer, testify very convincingly to the big opportunities of the approach. The deliveries can involve various influences (magnetic, ultrasonic, thermal, etc.), molecular motors, carbon nanotubes (CNT), etc., including the means which can overcome the hematoencephalic barrier*** [34].

Apparently, the ways of delivery will present even a bigger problem. The situation will be easier during development of the invasive methods. In this case there will be applications for various micro- and nanodevices, including probes, tubes, wires, fibers, scalpels, lasers, etc. with the sizes typical for the micrometer and nanometer ranges.

There will be much more problems with development of little-invasive and noninvasive methods. Very promising is the use of various magnetic nanoparticles and nanocasules, applied to the brairi structures by means of electromagnetic devices. Of special interest are also carbon nanomaterials [35–37]. Thus, sensitivity of CNT to an electromagnetic signal was demonstrated experimentally. IntensiH'e research works for development of nanoradio on CNT [35, 36, 38, 39] are going on. In this connection it is possible to imagine a tiny "submarine" of nanoparticles, including nanoradio on CNT, medicines and nano-objects, which transport via the blood system or/and the nervous tissue to strictly certain sections of a brain, for example to a tumour, and unloading wonder-working remedies by a radiofrequency signal from the outside, and then leaving the organism (brain). A possibility of use of such "submarines" for restoration (establishment) of neuronic bonds with the help of micro- and nanowires (tubes, fibers, etc.) is not excluded.

However, a more cardinal solution to the problem would be a return to the idea of R. Fineman and A. Hibbs about development of "microscopic robots", "mechanical surgeons ", "tiny automatic machines" [40] or repair brigades of micro- and nanorobots. Considering the extreme complexity of the brain, the practical realisation of this idea will involve a serious approach at micro- and nanolevels.

Conclusion

A brief consideration of the basic directions of the two global brain research programs — BRAIN Initiative (USA) and Human Brain Project (EU), revealed their drawbacks. To the considerations mentioned above it is necessary to add the fact, that they do not fully take into account individuality of the neuronic chains. Thus, it is very difficult in the human connectome to take into account numerous factors of group 3, which determine the internal properties of the chains and can play an important role in human mental diseases, i.e. in a live brain. The neurocybernetic approach based on the transistor models is formal and rough, because it does not take into consideration many processes really going on in a brain.

The proposed interpretation of the brain as an object of organic hybrid nanoelectronics allows us to hope for a qualitative breakthrough in the research and treatment of the brain with the use of achievements of nanoscience, nanoelectronics, nanomaterials, nanotechnologies, in particular. The main ways (potentials) of their use, that is, development prospects were outlined. On the one side, the brain is a natural object of nanoelectronics, and of special interest is prosthetics of its certain sections and whole areas and structures with the help of artificial electronics. Our main ally will be the brain itself, and its plas-

^{*} In literature differing data are presented, however, the range from 10 up to 100 nm, i.e. within the nanometer limits, is typical. ** The presented data also differ.

^{***} The problem, which is easier to solve exactly at the nanolevel.

ticity, in particular. On the other side, on the example of the brain Nature indicates the major way for development of artificial electronics after Moor's law.

In general, before we have a universally recognized and true theory of the brain functioning, any one strategy for its research will hardly lead to a full-scale success. Although the author believes that the proposed interpretation and a complex approach* are more correct and flexible in comparison with the existing ones, including the one considered above, it is necessary to develop and apply various strategies, which will inevitably lead to a deeper understanding of functioning of a brain and, as a consequence, to success in treatment of human mental diseases. The task, is really formidable and labour-consuming and apparently, will require decades, if not more, however, the rates are extremely high. This will not only be a solution to the main riddle of Nature, but, what is even more important, it will mean a highgrade life for many millions of people, including the ones we love and care about!

The author considers as his pleasant duty to express his sincere gratitude to his disciples H. V. Kolomejtseva and I. A. Romanova for preparation of the manuscript of the article for publishing.

References

1. Ivanov-Muromskij K. A. Nejrojelektronika, mozg, organizm. Kiev: Naukova dumka, 1983. 175 p.

2. Myers D. G. Psychology. 5-th ed. N. Y.: Worth Publishers, 1998. 3. Kaku M. The Future of the Mind: The Scientific Quest to Understand, Enhance, and Empower the Mind. New York: Doubleday

Publishers, 2014. 400 p.
4. Ginzburg V. L. "Fizicheskij minimum" — kakie problemy fiziki

i astrofiziki predstavljajutsja osobenno vazhnymi i interesnymi v nachale XXI veka?, Uspehi fizicheskih nauk, 2007, vol. 177, no. 4, pp. 345-346. 5. The White House Brain Initiative. URL: https://www.white-

house.gov/BRAIN

6. Seung S. Connectome: How the Brain's Wiring Makes Us Who We Are. New York: Houghton Mifflin Harcourt, 2012. 384 p.

7. Human Brain Project. URL: https:// www.humanbrainproject.eu

8. Nauchnaja sessija Obshhego sobranija Rossijskoj akademii nauk, Vestnik Rossijskoj akademii nauk, 2010, vol. 80, no. 5-6, pp. 397-521.

9. Abramov I. I. Mozg – obekt organicheskoj gibridnoj nano-jelektroniki, "Nanotehnologii – 2012". Trudy Mezhdunarodnoj nauch-no-tehnicheskoj konferencii, g. Taganrog, Rostovskaja oblast'. Russia, 2012 г., Р. 17-18.

10. Abramov I. I. The human brain is an object of nanoelectronics, 22nd International Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology", September 10–14, Sevastopol: Weber Pub-lishing. 2012, vol. 1. P. 17–19.

11. Abramov I. I. The brain is a nanoelectronic object, International Conference "Micro- and Nanoelectronics - 2012". Book of Abstracts. October 1-5, 2012. Moscow-Zvenigorod, Russia, pp. 01-10.

12. Abramov I. I. Brain as an Object of Electronics. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 80 p. (In Russian).

* The proposed complex approach can be realized rather quicly as the first approximation, and subsequently certain modifications and amendments are possible. A combination with connectomics is admissible.

13. Abramov I. I. Brain as an Object of Electronics. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 76 p.

14. Abramov I. I. The brain is an object of organic hybrid nanoelectronics, or another point of view. Part I, Nano- i mikrosistemnaya *tekhnika*, 2013, no. 1, pp. 52–54. 15. **Abramov I. I.** The brain is an object of organic hybrid nano-

electronics, or another point of view. Part II, Nano- i mikrosistemnava *tekhnika.* 2013, no. 3, pp. 45–53. 16. **Abramov I. I.** The brain is an object of organic hybrid nano-

electronics, or another point of view. Part III, Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, 2013, no. 5, pp. 45-54.

17. Abramov I. I. The brain is an object of organic hybrid nanoelectronics, or another poin of view. Part IV, Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, 2013, no. 6, pp. 49-53.

18. Swaab D. F. Wij zijn ons brein. Van baarmoeder tot Alzheimer. Amsterdam, Antwerpen: Uitgevenj Atlas Contact, 2012.

Batuev A. S. Fiziologija vysshej nervnoj dejatel 'nosti i sensornyh sistem, uchebnik dlja vuzov, SPb.: Piter, 2010. 317 p. 20. Revonsuo A. Consciousness. The Science of Subjectivity. Hove and

New York: Psychology Press, Taylor & Francis Group, 2010. 324 p.

21. Homskaja E. D. Nejropsihologija. Moscow, Izd-vo Mosk. universiteta, 1987, 288 p. 22. Gordeeva O. V. Izmenennye sostojanija soznanija: Priroda, me-

hanizmy, funkcii, harakteristiki: Hrestomatija. Moscow, Kogito-Centr, 2012, 254 p.

23. Juan S. The Odd Brain. Mysteries of Our Weird Wonderful Brains Explained, Sydney, HarperCollins Australia Publishers, 1998. 24. Cognition, Brain, and Consciousness. Introduction to Cogni-

tive Neuroscience. Second edition, ed. by B. J. Baars, N. M. Gage,

Amsterdam, Elsevier, 2010. 658 p.
25. Ramachandran V. S. The Tell – tale Brain. A Neuroscientist's Quest for What Makes Us Human, New York, W. W. Norton & Company, 2011.

26. Doidge N. The Brain That Changes Itself: Stories of Personal Triumph from the Frontiers of Brain Science, New York, Viking Press, 2007.

27. Craig G. J., Baucum D. Human Development. Ninth Edition.

Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall, 2001. 28. **Roadmap** "The future in brain/neural-computer interaction: HORIZON 2020". URL: bnci-horizon-2020.eu/roadmap

29. Chorost M. World Wide Mind. The Coming Integration of Humanity, Machines, and the Internet, New York: Free Press, 2011

30. Homutov A. E., Kul'ba S. N. Anatomija central'noj nervnoj sis-temy, ucheb. posobie, Rostov n/D: Feniks, 2007, 315 p.

31. Willet E. Genetics Demystified. A Self-teaching Guide, New York, McGraw-Hill Education, 2005.

32. Nanomaterialy, Nanotehnologii. Nanosistemnaja tehnika. Mirovye dostizhenija za 2005 god / Ed. P. P. Mal'cev. Moscow, Tehnosfera, 2006, 152 p.

33. Nanotehnologii, Nanomaterialy. Nanosistemnaja tehnika. Mi-- 2008 god / Ed. P. P. Mal'cev. Moscow, Tehrovye dostizhenija nosfera, 2008. 432 p.

34. Biomedical Nanostructures, Ed. by K. E. Gonsalves, C. R. Halberstadt, C. T. Laurencin, L. S. Nair. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 516 p.

35. Bystrov R. P., Guljaev Ju. V., Nikitov S. A., Sokolov A. V. Mikro- i nanojelektronika primenitel'no k sistemam radiolokacii i radiosvjazi, Uspehi sovremennoj radiojelektroniki, 2010, no. 9, pp. 11-50.

36. Diachkov P. N. Jelektronnye svojstva i primenenie nanotrubok,

Moscow, BINOM. Laboratorija znanij, 2014. 488 p. 37. Ferrari A. C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K. S. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, Nanoscale, 2015, vol. 7, pp. 4598-4810.

38. Abramov I. I., Labunov V. A. Problems and perspectives of development of nanoradio based on carbon nanotubes, 21th International Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology", September 12-16, Sevastopol: Weber Publishing, 2011, vol. 1, pp. 28--30.

39. Barkaline V., Abramov I., Belogurov E., Chashynski A., Labunov V., Pletezhov A., Shukevich Y. Simulation of carbon nanotubes and resonant excitation of their mechanical vibrations by electromagnetic field for nanoradio applications, Nonlinear Phenomena in Complex Systems, 2012, vol. 15, no. 1, pp. 23-42.

40. Feynman R. There's plenty of room at the bottom, Engineering and Science, February, 1960, pp. 22-36.

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 Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 18.11.2015. Подписано в печать 23.12.2015. Формат 60×88 1/8. Заказ MC0116. 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