TAHO- TI MIKPOGIGIEMHAA

Том 18. № 2 🔶 2016

Издается с 1999 г.

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 и базе данных RSCI на платформе Web of Science

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. Учпелитель: Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ _____

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ	

Булярский С. В., Булярская С. А., Павлов А. А. Термодинамика леги-	•
рования азотом углеродных нанотрубок	67

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Чесноков В. В., Чесноков Д. В., Райхерт В. А. Акустооптические	01
тонкопленочные устроиства на изгионых упругих волнах	91
Парфенов Н. М. Аналитические исследования интегральных МЭМС-	
акселерометров	96
Печерская Р. М., Соловьев В. А., Ракша С. В., Николаев К. О., Кон-	
драшиц В. И. Сенсибилизированные красителем солнечные элемен-	
ты: современное состояние и перспективы развития	109
Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г. Прогнозирование надежности	
пленочных преобразователей по изменению параметра-критерия год-	
ности	120
Шиколенко Ю. Л., Лапин Д. Г., Антонович А. Н. Исследование дегра-	
дационных процессов в ячейках энергонезависимой памяти методикой	
контактной сканирующей емкостной микроскопии	124

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. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Ryzhii V. I. (Japan), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS **Editorial board:** Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Antonov B. I. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Executive secretary:

Lysenko A. V.

Editorial staff:

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

Our:

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

To subscribe, please contact with:

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

Published since November 1999

CONTENT

Vol. 18

No. 2

2016

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Bularsky S. V., Bularskaya S. V., Pavlov A. A. Thermodynamics of Doping of Carbon Nanotubes with Nitrogen . . 73

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Chesnokov V. V., Chesnokov D. V., Reichert V. A. Acoustooptical Thin Film Devices on Bending Elastic Waves 94

Shikolenko Yu. L., Lapin D. G., Antonovich A. N. Research of the Degradation Processes in the Flash Memory Cells by the Methods of Contact Scanning Capacitance Microscopy . 127

Фланотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноооду AND Scanning Probe Microscopy

УДК 536.36

С. В. Булярский, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., bulyar2954@mail.ru, С. А. Булярская, канд. техн. наук, доц., svet2954@mail.ru, ФГБОУ ВПО Ульяновский государственный университет, А. А. Павлов, канд. техн. наук, нач. отд., pavlov.a@inme-ras.ru, Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

ТЕРМОДИНАМИКА ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Поступила в редакцию 17.06.2015

Легирование является важным инструментом управления свойствами, как полупроводниковых материалов, так и углеродных нанотрубок (УНТ). При легировании УНТ азотом он способен создавать более восьми различных конфигураций размещения в решетке графена. Каждый способ размещения характеризуется своей парциальной свободной энергией Гиббса и электронными свойствами. Для того чтобы выявить закономерности поведения азота и оптимизировать технологические процессы получения нанотрубок с заданными свойствами, в данной работе разработана термодинамическая модель легирования углеродных нанотрубок. В результате расчетов получены выражения для концентрации азота в графитообразном и пиридиновом размещении, концентрации вакансий и дефектов Стоунхема—Уэльса. Использование полученных выражений для анализа экспериментальных результатов позволит лучше понять процессы легирования углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, легирование, адсорбция, термодинамика, графитоподобное и пиридиновое размещение азота, дефекты Стоунхема—Уэльса

Введение

Атом азота может располагаться в решетке графена и углеродных нанотрубок (УНТ) различными способами, создавая дефекты, способные изменять энергетические и электрические свойства указанных углеродных структур [1-5]. Изменение электрических свойств УНТ связано с возможностью как донорного, так и акцепторного поведения дефекта, вносимого азотом, что приводит к изменению структуры и плотности энергетических состояний. При графитообразном замещении три электрона азота устанавливают σ-связи с соседними атомами углерода, а два электрона образуют π-связи. Такой атом азота является ярко выраженным донором. Расчеты показывают, что при пиридиновом размещении и адсорбции на связи азот проявляет акцепторные свойства [6]. Число способов размещения азота в графеновой решетке — более 8 [6], поэтому азот можно в данном случае назвать суперамфотерной примесью.

Легирование азотом существенным образом изменяет механические, электрические и физико-химические свойства нанотрубок [7—12]. В ряде случаев оно ведет к появлению металлической проводимости [13], поэтому электронные термы азота, как правило, расположены выше уровня Ферми. Легирование УНТ азотом повышает эффективность холодной эмиссии [14]. Это связано с уменьшением работы выхода структур с выраженным *n*-типом проводимости, так как в этом случае уровень Ферми повышается. Все указанные свойства связаны с разнообразием поведения азота на графеновых поверхностях нанотрубок, что подтверждает известный факт о том, что свойства меза-скопических систем сильно зависят от размещения их атомов [15, 16].

Изучение термодинамики процессов позволяет выявить условия и параметры существования устойчивых состояний системы. Условия — это режимы осуществления технологических процессов, а параметры — фундаментальные свойства адсорбента и адсорбата. Легирование азотом имеет ряд особенностей: во-первых, оно происходит как в процессе роста кристалла, так и при обработке готовых нанотрубок, во-вторых, азот создает большое разнообразие дефектов со своим участием. В связи с этим в данной работе создана термодинамическая модель легирования УНТ азотом, которая при дальнейшем сопоставлении с экспериментом позволит оптимизировать технологические процессы получения структур с необходимыми свойствами. Задачу будем решать методом минимизации свободной энергии Гиббса [17—19].

Термодинамическая модель легирования

Термодинамическую систему будем рассматривать в состоянии равновесия, условия которого (температура и давление) соответствуют росту нанотрубок. В системе находятся две взаимосвязанные подсистемы; газовая фаза и конденсированная в виде нанотрубок. Независимо от того, в каком агрегатном состоянии находятся молекулы, можно выделить число мест и число частиц. В конденсированной твердой фазе, которую представляют растущие нанотрубки, все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. Заметим также, что рост происходит очень медленно, например, по сравнению с процессами пиролиза, поэтому он не нарушает сложившегося равновесия.

Рассмотрим газовую фазу. В ней протекают процессы пиролиза, в результате которых устанавливается равновесное содержание атомов углерода и азота. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления.

Для углерода

$$N_g^C = p_s^C / kT, \quad N_C^g = p^C / kT, \tag{1}$$

где p^{C} — парциальное давление; p_{s}^{C} — парциальное давление насыщенного пара; N_{g}^{C} — число мест, которые углерод может занимать в газовой фазе; N_{C}^{g} — число атомов углерода в газовой фазе;

аналогично для азота

$$N_g^a = p_s^a / kT, \quad N_a^g = p^a / kT, \tag{2}$$

где p^a — парциальное давление; p_s^a — парциальное давление насыщенного пара; N_g^a — число мест, которые азот может занимать в газовой фазе; N_a^g — число атомов азота в газовой фазе.

Формулы (1), (2) вытекают из ячеистой модели газа, разработанной в работе [20].

Важную роль играют *законы сохранения*. Поведение азота при легировании достаточно сложное, он занимает различные положения в графеновой решетке углеродной нанотрубки, образует комплексы разнообразного типа. Для того чтобы правильно записать уравнения законов сохранения, обобщим возможные способы размещения дефектов, возникающих при легировании азотом, в таблице.

Газовую фазу удобно разделить на ячейки, одни из них могут занять атомы углерода, а другие атомы азота. Сам метод разбиения газовой фазы на ячейки достаточно формален. Это разбиение позволяет выделить места, которые могут занимать молекулы. Ячейки, отводимые отдельным газам, в соответствии с законом Дальтона независимы друг от друга. Число ячеек и атомов азота и углерода в газовой фазе дается уравнениями (1) и (2). Формально, если есть заполненные ячейки в газовой фазе, то есть и пустые. Число пустых ячеек азота в газовой фазе обозначим — N_V^{ga} , а углерода — N_V^{gC} . Узлы графеновой решетки занимают различные атомы, выступающие как независимые структурные единицы либо как части комплексов. Рассмотрим их.

 N_C^C — это атом углерода, расположенный в узле решетки графена. Он является компонентом идеальной решетки. Если бы не было иных дефектов, то решетка состояла бы только из таких атомов.

Атомы	и де	ефекты	в газо	вой	фазе і	и гра	феновой	решетке
Atoms	and	Defects	in the	Gas	Phase	and	Graphene	e Lattice

Частицы	Газовая фаза Gas Phase		Графеновая решетка Graphene Lattice		Всего частиц <i>Total</i>	
Particles	Углерод <i>Carbon</i>	Азот Nitrogen	B узлах In the nodes	Ha связях On the bonds	number of par- ticles	
	Точ	ечные де Point Defe	фекты ects			
Углерод <i>Carbon</i>	N_C^g		N_C^C	N ^σ _{CSW}	N_C	
Азот Nitrogen		N_a^g	N_a^C	N_a^{σ}	N _a	
Вакансии Vacancies	N_V^{gC}	N_V^{ga}	N _V ^C	N_V^{σ}	N_V	
Составные дефекты (комплексы) Compound Defects (complexes)						
Пиридиновое размещение в моновакансии Pyridine placement in a monovacancy	_	_	N_p^C	_	N _p	
Дивакансии Divacancies	—	_	N_D^C	_	N_D	
Пиридиновое размещение в дивакансии Pyridine placement in a divacancy	_	_	N ^C _{pD}	—	N _{pD}	
BCEFO MECT Total number of places	N_g^C	N_g^a	N^C	N^{σ}	Ν	

 N_a^C — легирующий атом азота, расположенный в узле решетки (графитоподобное размещение). Теоретические расчеты показывают, что такой атом является донором [2, 6, 8].

 N_V^C — вакансия (отсутствие атома углерода в собственном узле). Сам по себе дефект нейтральный, однако он способствует протеканию процессов комплексообразования, в процессе которого образуются составные дефекты: дивакансии, дефекты, связанные с пиридиновым и подобным размещением атомов азота [6].

 N_D^C — дивакансия, этот дефект занимает два узла, однако его можно рассматривать как дефект, центр которого расположен в одном узле, а вторая вакансия размещается вокруг первой, занимая три эквивалентных положения.

 N_p^C — размещение азота по пиридиновому способу: в соседнем с вакансией узле углерода. Такое размещение создает нейтральное состояние, но в некоторых случаях может вести себя как акцептор [6]. В научной литературе считается, что вокруг вакансии, в ближайших к ней узлах углерода, размещаются три атома азота. В дальнейшем будем исходить из этой концепции.

 N_{pD}^{C} — размещение азота в узлах, ближайших к дивакансии, приводит к акцепторному легированию. При анализе экспериментальных данных это часто не учитывается, поэтому этот дефект выделен отдельно.

 N_V^{σ} — вакансии на связи, говорят о том, что данная связь не участвует в адсорбционных процессах и не деформирована, таким образом, эта связь характерна для идеальной графеновой решетки.

 N_{CSW}^{σ} — нейтральный дефект типа Стоунхема—Уэльса, связанный с поворотом связи.

Появление таких дефектов изменяет энергию решетки и способствует увеличению концентрации легирующих атомов.

 N_a^{σ} — азот, хемосорбированный на связь графеновой решетки. Нижняя строка описывает число мест, на которых могут располагаться дефекты. Последний столбец показывает число дефектов данного типа.

Законы сохранения числа мест. Места, где располагаются объекты, это ячейки газовой фазы; узлы графеновой решетки углеродной нанотрубки, химические связи. Законы сохранения мест записываются путем суммирования атомов и дефектов по столбцам таблицы. Всего есть три типа мест: в газовой фазе, на узлах и на химических связях, поэтому законы сохранения числа мест описываются тремя уравнениями. Запись будем проводить в виде дополнительных условий, используемых при минимизации функционала свободной энергии:

$$\begin{split} \varphi^{ga} &= \lambda^{ga} (N_g^a - N_a^g - N_V^{ga}); \\ \varphi^{gC} &= \lambda^{gC} (N_g^C - N_C^g - N_V^{gC}), \\ \varphi^C &= \lambda^C (N^C - N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_p^C - N_D^C - N_{pD}^C), \\ \varphi^\sigma &= \lambda^\sigma (N^\sigma - N_a^\sigma - N_V^\sigma), \end{split}$$
(3)

где λ^{ga} , λ^{gC} , λ^{C} , λ^{σ} — неопределенные множители Лагранжа; φ^{ga} , φ^{gC} , φ^{C} , φ^{σ} — слагаемые функционала свободной энергии Гиббса, который будет минимизирован ниже.

Закон сохранения числа частиц. Объекты размещения описаны в таблице, ими являются: атомы углерода, которые занимают свои места в узлах; атомы азота, которые встраиваются по графитообразному способу; атомы азота, которые встраиваются по пиридиновому способу, формируя комплекс с вакансией углерода и т. д. Число законов сохранения равно числу типов атомов и дефектов. В нашем случае мы рассматриваем размещение двух типов атомов и четырех типов дефектов. Законы сохранения для них записываются путем суммирования по строкам таблицы:

$$\begin{split} \varphi_{C} &= \lambda_{C} (N_{C} - N_{C}^{g} - N_{C}^{C} - N_{CSW}^{\sigma}), \\ \varphi_{V} &= \lambda_{V} (N_{V} - N_{V}^{g} - N_{V}^{C} - N_{V}^{\sigma}), \\ \varphi_{a} &= \lambda_{a} (N_{a} - N_{a}^{g} - N_{a}^{C} - N_{a}^{\sigma}), \ \varphi_{p} &= \lambda_{p} (N_{p} - N_{p}^{C}), \\ \varphi_{D} &= \lambda_{D} (N_{D} - N_{D}^{C}), \\ \varphi_{pD} &= \lambda_{pD} (N_{pD} - N_{pD}^{C}), \end{split}$$
(4)

где λ_C , λ_V , λ_a , λ_p , λ_D , λ_{pD} — неопределенные множители Лагранжа; φ_C , φ_V , φ_a , φ_p , φ_{pD} , φ_D — слагаемые функционала свободной энергии Гиббса.

Закон сохранения заряда. Азот, располагаясь по графитообразному типу размещения, создаст свободные электроны, а располагаясь по пиридиновому типу, — свободные дырки. Хемосорбция азота приводит к донорному типу легирования. Для учета этих обстоятельств необходимо записать закон сохранения заряда, который в данном случае имеет вид:

$$\varphi_{e} = \lambda_{e}[n - p - (N_{a}^{C} - n_{a}^{C}) - (N_{a}^{\sigma} - n_{a}^{\sigma}) + n_{p}^{C} + n_{p}^{C}], \qquad (5)$$

где φ_e — слагаемое функционала свободной энергии Гиббса; λ_e — неопределенный множитель Лагранжа; *n* — концентрация свободных электронов; *p* — концентрация свободных дырок; n_a^C , n_a^σ , n_{pD}^C концентрация электронов, захваченных на соответствующие дефекты. Конфигурационная энтропия системы. Для того чтобы записать термодинамическую вероятность, а затем вычислить конфигурационную энтропию, примем во внимание размещение азота и углерода по местам в газовой фазе, а также перечисленных выше объектов по местам в узлах углеродных нанотрубок и на химических связях между узлами. Кроме того, необходимо учесть размещение электронов по дефектам, участвующим в формировании донорных и акцепторных связей. Вероятность такого размещения запишется в виде нескольких сомножителей:

$$W = W^g W^C W^\sigma W^p_V W^C_p W^C_a W^\sigma_a W^n W^p, \qquad (6)$$

где вероятность размещения атомов углерода и азота в газовой фазе

$$W^{g} = \frac{N_{g}^{C}!}{N_{C}^{g}!(N_{g}^{C} - N_{C}^{g})!} \frac{N_{g}^{a}!}{N_{a}^{g}!(N_{g}^{a} - N_{a}^{g})!};$$
 (7)

термодинамическая вероятность размещения объектов по узлам графеновой решетки

$$W^{C} = \frac{N^{C}!}{(N^{C} - N_{a}^{C} - N_{V}^{C} - N_{D}^{C})! N_{a}^{C}! N_{V}^{C}! N_{D}^{C}!}; \qquad (8)$$

термодинамическая вероятность размещения объектов по местам на химических связях графеновой решетки

$$W^{\sigma} = \frac{N^{\sigma}!}{N_{CSW}^{\sigma}! N_{a}^{\sigma}! (N^{\sigma} - N_{CSW}^{\sigma} - N_{a}^{\sigma})!}; \qquad (9)$$

вероятность формирования комплексов пиридинового типа по вакансиям и дивакансии

$$W_V^p = \frac{N_V^C!}{N_p^C!(N_V^C - N_p^C)!} \frac{N_D^C!}{N_{pD}^C!(N_D^C - N_{pD}^C)!}; \quad (10)$$

вероятность размещения электронов по донорам и акцепторам

$$W_{p}^{C} W_{a}^{C} W_{a}^{\sigma} W^{n} W^{p} = \frac{N_{H}^{n}}{n!} \frac{N_{L}^{p}}{p!} \frac{N_{p}^{C}!}{n_{p}^{C}! (N_{p}^{C} - n_{p}^{C})!} \times \frac{N_{pD}^{C}!}{n_{pD}^{C}! (N_{pD}^{C} - n_{pD}^{C})!} \frac{N_{a}^{C}!}{n_{a}^{C}! (N_{a}^{C} - n_{a}^{C})!} \frac{N_{a}^{\sigma}!}{n_{a}^{\sigma}! (N_{a}^{\sigma} - n_{a}^{\sigma})!} .(11)$$

Конфигурационная энтропия системы в соответствии с формулой Больцмана определяется термодинамической вероятностью, задаваемой формулой (6):

$$S_{conf} = k \ln W$$

Выражение для **свободной энергии системы** запишем в следующем виде [20]:

$$G = H - TS = g_{C}^{g} N_{C}^{g} + g_{a}^{G} N_{a}^{g} + g_{C}^{C} N_{C}^{C} + g_{a}^{C} N_{a}^{C} + g_{C}^{C} N_{D}^{C} + g_{p}^{C} N_{p}^{C} + g_{CSW}^{C} N_{CSW}^{\sigma} + g_{CSW}^{C} N_{CSW}^{\sigma} + g_{CSW}^{C} N_{CSW}^{\sigma} + \varepsilon_{a}^{C} (N_{a}^{C} - n_{a}^{C}) + \varepsilon_{a}^{\sigma} (N_{a}^{\sigma} - n_{a}^{\sigma}) - n_{p}^{C} \varepsilon_{p}^{C} - n_{pD}^{C} \varepsilon_{pD}^{C} - TS_{conf},$$
(12)

где *H* — энтальпия; *S* — энтропия системы; *T* — абсолютная температура.

В формулу (12) для каждого объекта введены парциальные потенциалы Гиббса, которые характеризуют увеличение энергии системы на один объект соответствующего типа: g_c^C — присоединение атома углерода к растущей нанотрубке; g_a^C размещение атома азота в узле по графитообразному типу; g_p^C , g_{pD}^C — размещение атома азота в узле по пиридиновому способу у вакансии и дивакансии; g_V^C , g_D^C — образование в узле нанотрубки вакансии и дивакансии; g_a^{σ} — размещение атома азота на химической связи атомов углерода в результате хемосорбции; g_{CSW}^C — образование дефекта Стоунхема—Уэльса; ε_a^C , ε_a^σ — энергия ионизации дефектов донорного типа при присоединении атома азота по графитовому способу либо его хемосорбции; ε_p^C , ε_{pD}^C — энергия ионизации акцепторных дефектов при размещепии азота по пиридиновому способу у вакансии и дивакансии.

Перейдем к **минимизации** энергии Гибса (12). Для этого используем неоднократно описанную методику, разработанную в работах [17—20]. Для формирования функционала, который будет проходить процедуру минимизации, к свободной энергии (12) добавим функциональные условия с неопределенными множителями Лагранжа, вытекающие из законов сохранения (3), (4) и (5):

$$\Phi = G + \varphi^{ga} + \varphi^{gC} + \varphi^{C} + \varphi^{\sigma} + \varphi_{c} + \varphi_{a} + \varphi_{V} + \varphi_{D} + \varphi_{p} + \varphi_{pD} + \varphi_{e}.$$
 (13)

Энтропию вычислим в соответствии с формулами (6)—(11). При этом проведем преобразования с помощью формулы Стирлинга. Получим функционал, который будем минимизировать:

Процедура минимизации позволяет вычислить равновесные концентрации дефектов определенного сорта. Она состоит во взятии частных производных от функционала (14). При этом надо помнить, что производная по числу мест равна нулю, а по числу частиц — соответствующему химическому потенциалу. Например, производная по числу атомов азота в газовой фазе равна химическому потенциалу азота в этой фазе:

$$\mu_a^g = \mu_a^0 + kT \ln(a_a^g)$$

где μ_a^0 — химический потенциал азота при стандартных условиях; a_a^g — активность азота в газовой фазе. Аналогичные обозначения будут введены для углерода, при этом индекс "*a*" будет меняться на индекс "*c*". Результат вычисления производных от функционала представляет собой систему алгебраических уравнений, решая ее находим искомые концентрации дефектов и электронов на них, которые сложились в процессе роста в конденсированной фазе:

- концентрация атомов углерода в газовой фазе

$$N_C^g = a_C N^{gC} \exp\left(-\frac{g_C^g - \mu_C^0}{kT}\right) = \frac{a_C^g p_C^s}{kT} \exp\left(-\frac{g_C^g - \mu_C^0}{kT}\right);$$

- концентрация атомов азота в газовой фазе

$$\begin{split} N_a^g &= a_a N^{ga} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^g - \mu_a^0}{kT} \bigg) = N_a^g = \\ &= \frac{a_a^g p_a^s}{kT} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^g - \mu_a^0}{kT} \bigg); \end{split}$$

— концентрация атомов азота, внедренного по графитообразному способу, и число электронов на них

$$\begin{split} N_a^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_H}{n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a^C}{kT}\right)\right];\\ n_a^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a^0}{kT}\right); \end{split}$$

 концентрация атомов хемосорбированного азота на химических связях углерода и число электронов на них:

$$\begin{split} N_a^{\sigma} &= a_a N^{\sigma} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^{\sigma} - \mu_a^0}{kT} \bigg) \bigg[1 + \frac{N_H}{n} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{\varepsilon_a^{\sigma}}{kT} \bigg) \bigg]; \\ n_a^{\sigma} &= a_a N^{\sigma} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^{\sigma} - \mu_a^0}{kT} \bigg); \end{split}$$

 концентрация атомов азота, внедренного по пиридинообразному способу с участием вакансии и дивакансии, а также число электронов на них:

$$\begin{split} N_p^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_L}{p} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p^C}{kT}\right)\right];\\ N_{pD}^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_{pD}^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_L}{p} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{pD}^C}{kT}\right)\right]; \end{split}$$

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 2, 2016 —

$$n_p^C = a_a N^C \exp\left(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT}\right);$$
$$n_{pD}^C = a_a N^C \exp\left(-\frac{g_{pD}^C - \mu_a^0}{kT}\right);$$

— концентрация вакансий углерода:

$$\begin{split} N_V^C &= N^C \bigg\{ \exp \left(-\frac{g_V^C}{kT} \right) + \\ &+ a_a \exp \left(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT} \right) \bigg[1 + \frac{p}{N_L} \exp \left(-\frac{\varepsilon_p^C}{kT} \right) \bigg] \bigg\}; \end{split}$$

- концентрация дефектов Стоунхема-Уэльса:

$$N_{CSW}^{\sigma} = a_C N^{\sigma} \exp\left(-\frac{g_{CSW}^{\sigma} - \mu_C^0}{kT}\right)$$

Заключение

Таким образом, на основе анализа свободной энергии системы, состоящей из газовой фазы и растущей нанотрубки, в настоящей работе получена система уравнений, которая описывает дефектообразование, включая как легирование, так и адсорбцию. Внедрение азота в узлы углеродной нанотрубки зависит от ряда технологических факторов и термодинамических параметров. В первую очередь концентрацию азота определяют парциальные потенциалы Гиббса образования дефектов тем или иным способом. Рассчитать эти парциальные потенциалы сложно, поэтому их следует определять путем сравнения теоретических результатов с экспериментальными. Во-вторых, важным фактором является температура роста нанотрубок. В-третьих, активности углерода и азота. Активности характеризуют концентрации молекул газов в реакторе. Рост концентрации азотосодержащих молекул приводит к росту внедренных атомов азота. Заметим, что число узлов графеновой решетки нанотрубки N^C и число химических связей между ними N^{σ} — число фиксированное, связанное с хиральностью и геометрическими параметрами нанотрубки. Поэтому активность углерода практически не оказывает влияния на встраивание азота.

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

Список литературы

1. **Maiyalagan T., Viswanathan B.** Template synthesis and characterization of well-alignednitrogen containing carbon nanotubes // Mater. Chem. Phys. 2005. N. 93. P. 291–295. 2. Stephen O., Ajayan P. M., Colliex C., Redlich Ph., Lambert J. M., Bernier P., Letin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogea // Science. 1994. N. 266. P. 1683—1685.

3. Feng J. Li Y., Hou F., Zhong X. Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process // Mater. Sci. Eng. A. 2008. N. 473. P. 238–243.

4. Nxumalo E. N., Nyamor V. O., Coville N. J. CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures // J. Organomet. Chem. 2008. N. 693. P. 2942–2948.

5. Tao X. Y., Zhang X. B., Sun F. Y., Cheng J. P., Liu F., Luo Z. Q. Large-scale CVD synthesis of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes with controllable nitrogen content on a CoxMg1 - xMoO4 catalyst // Diamond Relat. Mater. 2007. N. 16. P. 425–430.

6. Usachov D., Vilkov O., Guneis A., Haberer D., Fedorov A., Adamchuk V. K., Preobrajenski A. B., Dudin P., Barinov A., Oehzelt M., Laubschat C., Vyalikh D. V. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties // Nano Letters. 2011. N. 11. P. 5401-5407.

7. Mondal K., Coville N. J., Witcomb M. J., Havel J., Tejral G. Boron mediated synthesis of multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition // Chem. Phys. Lett. 2007. N. 43. P. 787–791.

8. Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. N. 5. P. 1345–1363.

9. Van Dommele S., Van de Jong K. P., Bitter J. H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts // Chem. Commun. 2006. P. 4859–4861.

10. Van Dommele S., Romero-Izquirdo A., Brydson R., de Jong K. P., Bittera J. H. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 138–148.

11. Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 575–586.

12. **Robertson J., Davis C. A.** Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon // Diamond Relat. Mater. 1995. N. 4. P. 441–444.

13. **Biddinger E. J., von Deak D., Ozkan U. S.** Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts // Top. Catal. 2009. Vol. 52. P. 1566—1574.

14. Sharma R. B., Latte D. J., Joag D. S., Govindaraj A., Rao C. N. R. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2006. N. 428. P. 102–108.

15. Chun K. Y., Lee C. J. Potassium doping in the doublewalled carbon nanotubes at room temperature // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 4492-7.

16. **Prasad B. L. V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Rao A. M.** et al. Intercalated nanographite: structure and electronic properties // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 235407.

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

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

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

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

S. V. Bularsky, D. Sc., Professor, Head of Laboratory, bulvar2954@mail.ru,

S. V. Bularskaya, Ph. D., Associate Professor, svet2954@mail.ru,

Ulyanovsk State University,

A. A. Pavlov, Ph. D., Head of Department, pavlov.a@inme-ras.ru, Institute of Nanotechnologies for Microelectronics, RAS

Thermodynamics of Doping of Carbon Nanotubes with Nitrogen

Doping is an important tool for control of the properties of the semiconductor materials and carbon nanotubes (CNT). In case of doping of CNT with nitrogen there can be more than eight different configurations of its placement in the graphene lattice. Each method of its placement is characterized by its partial free energy of Gibbs and electronic properties. In order to identify the regularities of such a behavior of nitrogen and optimize the technological processes for manufacture of the nanotubes with the desired properties, the authors in their study developed the thermodynamics of doping of the carbon nanotubes. As a result of calculations, expressions were obtained for concentration of nitrogen in the graphitic and pyridine placements, concentration of the vacancies and Stoneham-Wells defects. Use of the expressions obtained for analysis of the experimental results will ensure a better understanding of the processes of doping of the carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, doping, adsorption, thermodynamics, graphitic and pyridine placements of nitrogen, Stoneham-Wells defects

Introduction

The atom of nitrogen can be placed in the graphene lattice and carbon nanotubes (CNT) in various ways, creating the defects, capable to change the energy and electric properties of such structures [1-5]. The change of the electric properties of CNT is connected with a possibility of the donor's or acceptor's behavior of the defect brought by nitrogen, which leads to a change of the structure and density of the energy states. In case of a graphitic replacement three electrons of nitrogen establish σ – bonds with the neighboring atoms of carbon, while two electrons form π – bonds. Such an atom is a strongly pronounced donor. Calculations show that in case of a pyridine placement and adsorption on bond the nitrogen demonstrates the acceptor's properties [6]. The number of configurations of its placement in the graphene lattice is more than 8 [6], therefore it may be called a superamphoteric impurity.

Doping with nitrogen essentially changes the mechanical, electric, physical and chemical properties of CNT [7–12]. In certain cases it leads to occurrence of a metal conductivity [13], therefore, the electronic terms of nitrogen are located above the Fermi level. Doping of CNT with nitrogen raises the efficiency of the cold emission [14]. This is connected with the reduction of the work of output of the structures with expressed conductivity, because the Fermi level increases. The above properties are connected with the variety of behavior of nitrogen on the graphene surfaces of the nanotubes, which confirms the fact, that the properties of the mesoscopic systems strongly depend on placement of their atoms [15, 16].

Studying of thermodynamics allows us to reveal the conditions and parameters of the steady states of the system. The conditions are the modes of the technological processes, and the parameters are the fundamental properties of the adsorbent and of the adsorbate. Doping with nitrogen has a number of specific features: firstly, it occurs during the crystal's growth and processing of the ready nanotubes, secondly, nitrogen creates a great variety of defects with its participation. In this connection in the given work a thermodynamic model of doping of CNT with nitrogen was created, which subsequently in comparison with an experiment will allow us to optimize the technological processes for obtaining of the structures with the necessary properties. We will solve the task by minimization of the Gibbs free energy [17-19].

Thermodynamic model of doping

We will consider the thermodynamic system in the state of the balance, the conditions of which (temperature and pressure) correspond to the growth of CNT. The system contains two interconnected subsystems; a gas phase and a condensed phase in the form of nanotubes. Irrespective of the aggregate state, in which the molecules are, it is possible to allocate the number of vacancies and the number of particles. In the condensed solid phase, which is represented by the growing CNT, all the vacancies are occupied by the particles, therefore, these two numbers are equal. It should also be taken into consideration, that the growth occurs very slowly in comparison with the process of pyrolysis, for example, therefore, it does not break the existing balance.

Let us consider the gas phase. The process of pyrolysis goes on in it, as a result of which an equilibrium of the quantities of the atoms of carbon and nitrogen is established. In the environment of ideal gas it is possible to express these numbers through pressures.

For carbon

$$N_g^C = p_s^C / kT, \quad N_C^g = p^C / kT,$$
 (1)

where p^{C} is partial pressure; p_{s}^{C} is partial pressure of the saturated vapor; N_{g}^{C} is the number of vacancies, which carbon can occupy in the gas phase; N_{C}^{g} is the number of atoms of carbon in the gas phase;

Same way for nitrogen:

$$N_g^a = p_s^a / kT, \quad N_a^g = p^a / kT, \tag{2}$$

where p^a is partial pressure; p_s^a is partial pressure of the saturated vapor; N_g^a is the number of vacancies, which carbon can occupy in the gas phase; N_a^g is the number of atoms of carbon in the gas phase. Formulas (1, 2) proceed from the cellular model of the gas [20].

An important role is played **by the conservation laws**. Behavior of nitrogen during doping is rather intricate, it occupies various positions in the graphene lattice of CNT and forms various complexes. In order to put down correctly the equations of the laws of conservation we will generalize the possible ways of placement of the defects during doping of nitrogen in a table.

The gas phase can be conveniently subdivided into the cells, some of which can be occupied by the atoms of carbon, and the other ones - by the atoms of nitrogen. Splitting of the gas phase into the cells is rather conditional. It allows us to allocate the places, which the molecules can occupy. The cells which are provided for separate gases, according to the Dalton law, are independent from each other. The number of the cells and atoms of nitrogen and carbon in the gas phase is calculated by equations (1) and (2). Formally, if there are occupied cells in the gas phase, than there should also be the empty ones. Let us designate the number of the empty cells of nitrogen in the gas phase as $-N_V^{ga}$ and of carbon as $-N_V^{gC}$. The nodes of the graphene lattice are occupied by the atoms, which act as independent structural units, or as parts of complexes. Let us consider them. N_C^C is an atom of carbon in the node of the graphene lattice. It is a component of an ideal lattice. If there were no other defects, the lattice would consist only of such atoms. N_a^C is the doping atom of nitrogen in an lattice node (graphitic placement).

Theoretical calculations show, that such an atom is a donor [2, 6, 8]. N_V^C is vacancy (absence of an atom of carbon in its own node). The defect itself is neutral, however, it encourages the process of the complexformation, during which the compound defects are formed: divacancies, the defects connected with the pyridine and similar placement of the atoms of nitrogen [6]. N_D^C is divacancy, this defect occupies two nodes, however it can be considered as the defect, the centre of which is located in one node, while the second vacancy takes places around the first one, occupying three equivalent positions. N_p^C is placement of nitrogen in accordance with the pyridine principle: in the carbon node, next to a vacancy. Such a placement creates a neutral state, but it can behave as an acceptor [6]. In the literature it is considered, that around a vacancy, in the carbon nodes nearest to it, three atoms of nitrogen are placed. In what follows we will proceed from this concept. N_{nD}^{C} is placement of nitrogen in the nodes nearest to a divacancy, which leads to an acceptor doping. In the analysis of the experimental data this often is not taken into account, therefore, this defect is singled out separately. N_V^{σ} — vacancies on bonds say that the given bond does not participate in the adsorption processes and is not deformed, thus, it is characteristic for an ideal graphene lattice. N_{CSW}^{σ} is a neutral defect of Stoneham-Wells type connected with a turn of the bond. Occurrence of such defects changes the lattice energy and increases the concentration of the doping atoms. N_a^{σ} is nitrogen, chemisorbed on bond of the graphene lattice. The bottom line describes the number of places, on which there can be defects: The last column shows the number of defects of the given type.

Laws of conservation of the number of places. Places, where the objects settle down, are the cells of the gas phase; nodes the graphene lattices of CNT, chemical bonds. The laws of conservation of places are registered by summation of the atoms and defects by the columns of the table. In total there are three types of places: in the gas phase, on the nodes and on the chemical bonds, therefore, the laws of conservation of the number of places are described by three equations. We will put them down in the form of the additional conditions used for minimization of the free energy functional:

$$\begin{split} \varphi^{ga} &= \lambda^{ga} (N_g^a - N_a^g - N_V^{ga}); \\ \varphi^{gC} &= \lambda^{gC} (N_g^C - N_C^g - N_V^{gC}), \\ \varphi^C &= \lambda^C (N^C - N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_p^C - N_D^C - N_{pD}^C), \\ \varphi^\sigma &= \lambda^\sigma (N^\sigma - N_a^\sigma - N_V^\sigma), \end{split}$$
(3)

where λ^{ga} , λ^{gC} , λ^{C} , λ^{σ} are uncertain Lagrange multipliers; φ^{ga} , φ^{gC} , φ^{C} , φ^{σ} are the summands of the Gibbs free energy functional, which will be minimized below.

The law of conservation of the number of particles. The objects for placement are described in the table, and they are: the carbon taking its places in the nodes; the nitrogen, which is embedded by the graphitic method, the nitrogen, embedded by the pyridine method forming a complex with the carbon vacancies, etc. The number of the laws of conservation is equal to the number of types of atoms and defects. In our case we consider placement of two types of atoms and four types of defects. The laws of conservation for them are put down as summation by the lines of the table:

$$\varphi_{C} = \lambda_{C}(N_{C} - N_{C}^{g} - N_{C}^{C} - N_{CSW}^{\sigma}),$$

$$\varphi_{V} = \lambda_{V}(N_{V} - N_{V}^{g} - N_{V}^{C} - N_{V}^{\sigma}),$$

$$\varphi_{a} = \lambda_{a}(N_{a} - N_{a}^{g} - N_{a}^{C} - N_{a}^{\sigma}), \quad \varphi_{p} = \lambda_{p}(N_{p} - N_{p}^{C}),$$

$$\varphi_{D} = \lambda_{D}(N_{D} - N_{D}^{C}),$$

$$\varphi_{pD} = \lambda_{pD}(N_{pD} - N_{pD}^{C}),$$
(4)

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 2, 2016

where λ_C , λ_V , λ_a , λ_p , λ_D , λ_{pD} are uncertain Lagrange multipliers; φ_C , φ_V , φ_a , φ_p , φ_{pD} , φ_D are the summands of the Gibbs free energy functional.

The law of charge conservation. When arranged by the graphitic principle, nitrogen creates free electrons, and when arranged by the pyridine principle — free holes. Chemical adsorption of nitrogen leads to a donor type of doping. Then it is necessary to write down the law of the charge conservation, which in this case looks like this:

$$\varphi_{e} = \lambda_{e}[n - p - (N_{a}^{C} - n_{a}^{C}) - (N_{a}^{\sigma} - n_{a}^{\sigma}) + n_{p}^{C} + n_{pD}^{C}], \qquad (5)$$

where φ_e is a summand of the Gibbs free energy functional; λ_e is uncertain Lagrange multiplier; n — is concentration of free electrons; p — is the concentration of free holes; n_a^C , n_a^σ , n_{pD}^C is concentration of the electrons captured on the corresponding defects.

Configuration entropy of the system. In order to write down a thermodynamic probability and to calculate the configuration entropy, we will take into consideration the placement of nitrogen and carbon in the gas phase, and also, of the listed objects in the places in CNT nodes and on chemical bonds between the nodes. Besides, it is necessary to take into account the placement of electrons by the defects participating in the formation of the donor and the acceptor bonds. The probability of such a placement is recorded in the form of several factors:

$$W = W^g W^C W^\sigma W^p_V W^C_p W^C_a W^\sigma_a W^n W^p, \qquad (6)$$

where the probability of placement of atoms of carbon and nitrogen in the gas phase looks like

$$W^{g} = \frac{N_{g}^{C}!}{N_{C}^{g}!(N_{g}^{C} - N_{C}^{g})!} \frac{N_{g}^{a}!}{N_{a}^{g}!(N_{g}^{a} - N_{a}^{g})!}.$$
 (7)

Termodynamic probability of placement of objects in the nodes of the graphene lattice:

$$W^{C} = \frac{N^{C}!}{(N^{C} - N_{a}^{C} - N_{V}^{C} - N_{D}^{C})! N_{a}^{C}! N_{V}^{C}! N_{D}^{C}!} .$$
(8)

The thermodynamic probability of placement of objects in the places on the chemical bonds of the graphene lattice is like that:

$$W^{\sigma} = \frac{N^{\sigma}!}{N^{\sigma}_{CSW}! N^{\sigma}_{a}! (N^{\sigma} - N^{\sigma}_{CSW} - N^{\sigma}_{a})!} .$$
(9)

The probability of formation of complexes of a pyridine type by the vacancies and divacancies is equal to:

$$W_V^p = \frac{N_V^C!}{N_p^C!(N_V^C - N_p^C)!} \frac{N_D^C!}{N_{pD}^C!(N_D^C - N_{pD}^C)!} .$$
(10)

The probability of placement of electrons by the donors and acceptors:

$$W_{p}^{C} W_{a}^{C} W_{a}^{\sigma} W^{n} W^{p} = \frac{N_{H}^{n}}{n!} \frac{N_{L}^{p}}{p!} \frac{N_{p}^{C}!}{n_{p}^{C}! (N_{p}^{C} - n_{p}^{C})!} \times \frac{N_{p}^{C}!}{n_{p}^{C}! (N_{p}^{C} - n_{p}^{C})!} \frac{N_{a}^{C}!}{n_{a}^{C}! (N_{a}^{C} - n_{a}^{C})!} \frac{N_{a}^{\sigma}!}{n_{a}^{\sigma}! (N_{a}^{\sigma} - n_{a}^{\sigma})!} .(11)$$

According to the Boltzmann formula, the configuration entropy of the system is defined by the thermodynamic probability set by the formula (6):

$$S_{conf} = k \ln W.$$

We will write down the expression for the free energy of the system in the following form [20]:

$$G = H - TS = g_{C}^{g} N_{C}^{g} + g_{a}^{G} N_{a}^{g} + g_{C}^{C} N_{C}^{C} + g_{a}^{C} N_{a}^{G} + g_{C}^{C} N_{C}^{C} + g_{a}^{C} N_{a}^{C} + g_{C}^{C} N_{D}^{C} + g_{p}^{C} N_{p}^{C} + g_{cSW}^{C} N_{CSW}^{\sigma} +$$

where H is enthalpy; S is entropy of the system; T is the absolute temperature.

For each object partial Gibbs potentials are introduced in formula (12), which characterize an increase of the system's energy per one object of the corresponding type: g_c^C — addition of a carbon atom to the growing CNT; g_a^C – placement of a nitrogen atom in the node of a graphitic type; g_p^C , g_{pD}^C — placement of a nitrogen atom in the node of a pyridine type at the vacancy and divacancy; g_V^C , g_D^C — formation of a vacancy and a divacancy in a CNT node; placement of a nitrogen atom on the chemical bond of the carbon atoms as a result of a chemical adsorption; g_{CSW}^{C} – formation of a Stoneham-Wells defect; ε_a^C , ε_a^{σ} – energy of ionization of the defects of the donor type during addition of the nitrogen atom by the graphitic method or its chemical adsorption; ε_p^C , ε_{pD}^C – energy of ionization of the acceptor defects during placement of nitrogen by the pyridine method at the vacancy and divacancy.

Let us discuss the **minimization of Gibbs energy** (12). For this purpose we will use the technique repeatedly described above [17–20]. For formation of the functional, which will undergo the minimization procedure, we will add to the free energy (12) the functional conditions with the uncertain Lagrange multipliers, following from the conservation laws (3), (4) and (5):

$$\Phi = G + \varphi^{ga} + \varphi^{gC} + \varphi^{C} + \varphi^{\sigma} + \varphi_{c} + \varphi_{a} + \varphi_{V} + \varphi_{D} + \varphi_{p} + \varphi_{pD} + \varphi_{e}.$$
 (13)

We will calculate the entropy according to formulas (6)-(11). At that, we will undertake transformations by means of Stirling formula. We will get a functional, which we will minimize:

The minimization allows us to calculate the equilibrium concentrations of the defects of a certain kind. It consists in capture of the private derivatives from the functional (14). At that, it is necessary to remember, that by the number of places a derivative is equal to zero, and by the number of particles — to the corresponding chemical potential. For example, by the number of atoms of nitrogen in the gas phase the derivative is equal to the chemical potential of nitrogen in this phase:

$$\mu_a^g = \mu_a^0 + kT \ln(a_a^g),$$

where μ_a^0 is the chemical potential of nitrogen in standard conditions; a_a^g is activity of nitrogen in the gas phase. Similar indications are introduced for carbon, at that, index "a" will be replaced with index "c". The result of calculation of the derivatives from the functional is a system of the algebraic equations. By solving it, we find the required concentration of the defects and electrons on them, which developed during the growth in the condensed phase:

concentration of the atoms of carbon in the gas phase:

$$N_C^g = a_C N^{gC} \exp\left(-\frac{g_C^g - \mu_C^0}{kT}\right) = \frac{a_C^g p_C^s}{kT} \exp\left(-\frac{g_C^g - \mu_C^0}{kT}\right);$$

concentration of the atoms of nitrogen in the gas phase:

$$N_a^g = a_a N^{ga} \exp\left(-\frac{g_a^g - \mu_a^0}{kT}\right) = N_a^g =$$
$$= \frac{a_a^g p_a^s}{kT} \exp\left(-\frac{g_a^g - \mu_a^0}{kT}\right);$$

concentration of the atoms of nitrogen introduced by the graphitic method, and the number of electrons on them:

$$\begin{split} N_a^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_H}{n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a^C}{kT}\right)\right];\\ n_a^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a^0}{kT}\right); \end{split}$$

concentration of the atoms of the chemisorbed nitrogen on the chemical bonds of carbon and the number of electrons on them:

$$\begin{split} N_a^{\sigma} &= a_a N^{\sigma} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^{\sigma} - \mu_a^0}{kT} \bigg) \bigg[1 + \frac{N_H}{n} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{\varepsilon_a^{\sigma}}{kT} \bigg) \bigg]; \\ n_a^{\sigma} &= a_a N^{\sigma} \mathrm{exp} \bigg(-\frac{g_a^{\sigma} - \mu_a^0}{kT} \bigg); \end{split}$$

concentration of the atoms of nitrogen introduced by the pyridine method with participation of a vacancy and a divacancy, and also the number of electrons on them

$$\begin{split} N_p^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_L}{p} \exp\left(-\frac{\varepsilon_p^C}{kT}\right)\right];\\ N_p^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_{pD}^C - \mu_a^0}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_L}{p} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{pD}^C}{kT}\right)\right];\\ n_p^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT}\right);\\ n_{pD}^C &= a_a N^C \exp\left(-\frac{g_{pD}^C - \mu_a^0}{kT}\right); \end{split}$$

concentration of the vacancies of carbon

$$\begin{split} N_V^C &= N^C \bigg\{ \exp \biggl(-\frac{g_V^C}{kT} \biggr) + \\ &+ a_a \exp \biggl(-\frac{g_p^C - \mu_a^0}{kT} \biggr) \bigg[1 + \frac{p}{N_L} \exp \biggl(-\frac{\varepsilon_p^C}{kT} \biggr) \bigg] \bigg\}; \end{split}$$

concentration of the Stoneham-Wells defects

$$N_{CSW}^{\sigma} = a_C N^{\sigma} \exp\left(-\frac{g_{CSW}^{\sigma} - \mu_C^0}{kT}\right).$$

Conclusion

Thus, on the basis of the analysis of the free energy of the system consisting of the gas phase and growing CNT, the system of the equations was obtained, which describes the defect-formation, including doping and adsorption. Introduction of nitrogen in CNT nodes depends on a number of technological factors and thermodynamic parameters. First of all, the concentration of nitrogen is defined by the partial Gibbs potentials of formation of defects in this or that way. These potentials are difficult to calculate, therefore, they should be defined by comparison of the theoretical results with the experimental ones. Secondly, an important factor is the temperature of growth of CNT. Thirdly, the activities of carbon and nitrogen, characterizing the concentrations of the gas molecules in a reactor. The growth of concentration of the nitrogen-containing molecules leads to the growth of the introduced atoms of nitrogen. It should be noted that the number of the nodes of the grapheme lattice of the nanotube (N^{C}) and the number of the chemical bonds between them N^{σ} is a fixed value, connected with the chirality and geometrical parameters of CNT. Therefore, the activity of carbon practically does not influence the process of embedding of nitrogen.

Work was done with the support of the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of the State Support for Scientific Researches.

References

1. Maivalagan T., Viswanathan B. Template synthesis and characterization of well-alignednitrogen containing carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, no. 93, pp. 291–295.

2. Stephen O., Ajayan P. M., Colliex C., Redlich Ph., Lambert J. M., Bernier P., Letin P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen, *Science*, 1994, no. 266, pp. 1683–1685.

3. Feng J., Li Y., Hou F., Zhong X. Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2008, no. 473, pp. 238–243.

4. Nxumalo E. N., Nyamor V. O., Coville N. J. CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures, *J. Organomet. Chem.*, 2008, no. 693, pp. 2942–2948.

5. Tao X. Y., Zhang X. B., Sun F. Y., Cheng J. P., Liu F., Luo Z. Q. Large-scale CVP synthesis of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes with controllable nitrogen content on a CoxMg1-xMoO4 catalyst, *Diamond Relat. Mater.*, 2007, no. 16, pp. 425–430.

6. Usachov D., Vilkov O., Guneis A., Haberer D., Fedorov A., Adamchuk V. K. Preobrajenski A. B., Dudin P., Barinov A., Oehzelt M., Laubschat C., Vyalikh D. V. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties, *Nano Letters*, 2011, no. 11, pp. 5401–5407. 7. Mondal K., Coville N. J., Witcomb M. J., Havel J., Te-

7. Mondal K., Coville N. J., Witcomb M. J., Havel J., Tejral G. Boron mediated synthesis of multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, no. 43, pp. 787–791.

8. Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes, J. Nanosci. Nanotechnol., 2005, no. 5, pp. 1345–1363.

9. Van Dommele S., Van de Jong K. P., Bitter J. H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts, *Chem. Commun.*, 2006, pp. 4859–4861.

10. Van Dommele S., Romero-Izquirdo A., Brydson R., de Jong K. P., Bittera J. H. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes, *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 138–148.

11. **Ayala P., Arenal R., Rummeli M., Rubio A., Pichler T.** The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 575–586.

12. **Robertson J., Davis C. A.** Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon, *Diamond Relat. Mater.*, 1995, no. 4, pp. 441–444.

13. **Biddinger E. J., von Deak D., Ozkan U. S.** Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts, *Top. Catal.* 2009, vol. 52, pp. 1566–1574.

14. Sharma R. B., Late D. J., Joag D. S., Govindaraj A., Rao C. N. R. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 428, pp. 102–108.

15. **Chun K. Y., Lee C. J.** Potassium doping in the doublewalled carbon nanotubes at room temperature, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, pp. 4492-7.

16. Prasad B. L. V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Rao A. M., et al. Intercalated nanographite: structure and electronic properties, *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, pp. 235–407.

17. Buljarskij S. V. Uglerodnye nanotrubki: tehnologija, upravlenie svojstvami, primenenie, Ul'ianovsk, Strezhen', 2011, 484 p. 18. Bulyarsky S. V., Oleinicov V. P. Thermodynamically

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

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

20. Bulyarsky S. V., Fistul V. I. Termodynamica i kinetica vzaymodeystvuyutsih defectov v poluprovodnikah. Moscow, Nauka, 1997, 351 p.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 539.2

М. И. Самойлович¹, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., **А. Ф. Белянин**¹, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., **А. Б. Ринкевич**², д-р физ.-мат. наук, проф., зам. директора, **В. Бовтун**³, Dr. Sc., вед. науч. сотр., **М. Кемпа**³, Dr. Sc., зав. лаб., **Д. Нужный**³, Dr. Sc., ст. науч. сотр.,

М. Савинов³, Dr. Sc., ст. науч. сотр.

¹ Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", г. Москва, e-mail: samovlovich@cnititm.ru

² Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

³ Институт физики АН ЧР, г. Прага, Чешская Республика

СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ: ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ — ВАНАДАТЫ ΡΕΔΚΟ3ΕΜΕΛЬΗЫΧ ЭΛΕΜΕΗΤΟΒ

Поступила в редакцию 11.09.2015

Рассмотрены условия формирования нанокомпозитов на основе решетчатых упаковок наносфер SiO2 (опаловых матриц), содержащих в межсферических полостях кластеры ванадатов редкоземельных элементов $RVO_4(R - Dy, Pr, Yb)$, Y, Nd, Gd, La). Изучены состав и строение нанокомпозитов с использованием рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показана зависимость состава синтезированных в матрицах веществ от условий их получения. Приведены результаты измерений магнитно-резонансных и диэлектрических характеристик полученных наноструктур.

Ключевые слова: метаматериалы, опаловые матрицы, ванадаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, спектроскопия КР, магнитные и диэлектрические характеристики

Введение

Упорядоченные 3D-наносистемы различных веществ можно создавать с использованием опаловых матриц (трехмерных кубических решетчатых упаковок, близких по диаметру ($\Delta d < 5$ %) наносфер (d = 200...350 нм) рентгеноаморфного SiO₂), за счет заполнения ими межсферических полостей [1, 2]. Опаловые матрицы с частично заполненными межсферическими полостями относятся к метаматериалам, обладающим уникальными функциональными свойствами, труднодостижимыми у монолитных веществ. Предполагается разработка на базе указанных метаматериалов различных устройств, в частности, приборов управления фазовыми скоростями в оптическом, СВЧ и терагерцовом диапазонах [3, 4]. Синтез веществ в замкнутом наноразмерном объеме межсферических полостей опаловых матриц способствует стабилизации при пониженных температурах высокотемпературных фаз за счет уменьшения температур формирования синтезируемого вещества и делает технологичным процесс создания упорядоченных 3D-нанорешеток кристаллитов [1, 5—9]. Фазовый состав материалов, синтезированных в межсферических полостях опаловых матриц, во многом зависит от ограничения объема формирования (синтез в условиях ограниченной геометрии). Влияние размерного эффекта кристаллитов на устойчивость метастабильных фаз отмечалось во многих работах, например, при получении ZrO₂ тетрагональной модификации [10]. Ранее были получены и исследованы строение и свойства опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы различные магнито- или электроактивные вещества [8, 9, 11-13].

Перспективными веществами для заполнения межсферических полостей опаловых матриц являются ванадаты редкоземельных элементов (РЗЭ) оксиды общей формулы RVO_4 , где R - P3Э (Dy, Gd, La, Nd, Pr, Y, Yb и др.), обладающие высокими теплопроводностью и механической прочностью. Кристаллы на основе ванадатов РЗЭ перспективны как новые лазерные, сегнето- и пьезоэлектрические материалы, электрические свойства которых зависят от типа РЗЭ. Предполагается, что указанные материалы найдут широкое применение в функциональной электронике. Ведутся разработки с использованием подобных материалов в целях создания приборов электронной техники с улучшенными эксплуатационными характеристиками, например, высокоэффективных твердотельных лазеров с новыми функциональными возможностями и методами управления, устройств оптической связи.

В настоящей работе исследуются влияние условий получения на состав, магнитные и диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе опаловых матриц, в межсферических полостях которых синтезированы кристаллические фазы ванадатов P3Э (DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ и YbVO₄).

Получение и строение опаловых матриц и нанокомпозитов на их основе

Опаловые матрицы получали реакцией гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты $(Si(OC_2H_5)_4)$ с раствором этанола (C_2H_5OH) в присутствии катализатора — гидрооксида аммония (NH_4OH) . Правильность упаковки наносфер SiO₂ опаловых

матриц достигается самоорганизацией, при этом диаметр наносфер — в зависимости от условий формирования, варьировался от 200 до 350 нм. На рис. 1, а показаны три слоя плотнейшей трехмерной кубической решетчатой упаковки наносфер SiO2. Каждая сфера А в плоском плотнейшем слое окружена шестью треугольными зазорами (B и C) — по три двух различных ориентаций вершин зазоров: общее число треугольных зазоров между сферами в 2 раза больше числа сфер. Поэтому верхний слой сфер относительно нижнего может быть ориентирован либо по положениям B, либо по положениям C (рис. 1, a). Любая бесконечная последовательность букв А, В, С, в которой не стоят рядом две одинаковые буквы, выражает плотнейшую упаковку с одинаковой (74,05 %) степенью заполнения сферами пространства [14].

При использованных в работе экспериментальных условиях формировались трехслойные (кубические) структуры .../АСВ/.... Имеются сведения и о других структурах [15, 16]. Плотнейшая упаковка сфер образует тетраэдрические и октаэдрические полости. Тетраэдрическая полость окружена четырьмя наносферами SiO₂, три из которых образуют треугольник в одном слое, четвертая из следующего слоя, а октаэдрическая полость окружена шестью наносферами SiO2, три из которых образуют треугольник в одном слое, и повернутый на 60° треугольник из наносфер соседнего слоя. Соединив центры указанных четырех и шести наносфер, получаем, соответственно, тетраэдр и октаэдр [14]. Показанные на рис. 1, а полости 5 и 7 сформированы наносферами SiO₂ 1-го и 2-го слоев, а полости 6 и 8 — 2-го и 3-го слоев плотнейшей упаковки наносфер. Каждая наносфера SiO₂ окружена восемью тетраэдрическими и шестью октаэдрическими полостями. Октаэдрические и тетраэдрические полости условно состоят из сфер, вписанных в полости, и соединяющего их пространства. Диаметры сфер, вписанных в тетраэдрические и октаэдрические полости, равны ~0,22d и ~0,41d, соответственно [8, 14]. Плотнейшую упаковку сфер SiO₂ можно разбить на тетраэдры и октаэдры, полностью заполняющие пространство [7, 8].

На рис. 1, б показана объемная модель вещества, заполнившего десять находящихся в трехслойной упаковке межсферических полостей (четыре



Рис. 1. Строение трех (1-3) последовательно плотноупакованных слоев наносфер SiO₂ (4) диаметром d (проекция на плоскость {111}) (центры наносфер SiO₂ образуют гранецентрированную кубическую решетку), образующих октаэдрические (5, 6) и тетраэдрические (7, 8) полости (a) и объемная модель вещества, заполняющего межсферические полости трех (1-3) плотноупакованных слоев наносфер SiO₂ (b)

Fig. 1. The structure (1-3) of the consecutive densely packed layers of SiO₂ nanospheres (4) with diameter d (projection on plane {111}) (the centers of SiO₂ nanospheres form a faced-centered cubic lattice), forming octahedral (5, 6) and tetrahedral (7, 8) cavities (a), volume model of the substance filling the interspherical cavities (1-3) of the densely packed layers of SiO₂ nanospheres (b)

октаэдрических и шесть тетраэдрических). Объем межсферических полостей составляет 25,95 % объема опаловых матриц.

Для формирования нанокомпозитов использовали образцы опаловых матриц объемом 2...3 см³ с объемами монодоменных областей ≥0,1 мм³, диаметры наносфер SiO₂ составляли 250...280 нм. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц, чьи межсферические полости заполнялись ванадатами РЗЭ, были получены методом пропитки [5-9]. На первом этапе метод включает введение в межсферические полости опаловых матриц веществ-прекурсоров — водных растворов нитратов V и РЗЭ. Пропитка проводилась 5-8 раз с последующим низкотемпературным отжигом при 450...550 °C, в результате которого происходило частичное термическое разложение вводимых соединений и формирование оксидов металлов (V_2O_3 и R_2O_3). На втором этапе опаловые матрицы с введенными веществами отжигали на воздухе при температурах до 1300 °С. Получены нанокомпозиты, межсферические полости которых были заполнены кристаллитами ванадатами РЗЭ на ~30...40 %.

Фазовый состав и структурные особенности нанокомпозитов

Фазовый состав синтезированных в межсферических полостях наносфер SiO₂ веществ на основе оксидов V и РЗЭ исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра ARL Thermo Fisher — Scientific (Cu $k\alpha$ -излучение, энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, вращение образца, размер шага 0,02°, непрерывный режим (1°/мин)). Рентгенограммы анализировали с использованием автоматизированной базы данных ICDD PDF-2. Образцы опаловых матриц с синтезированными при температуре 900 °С в межсферических полостях соединениями на основе оксидов Dy + V, Y + V и Nd + V были рентгеноаморфны. При указанной температуре отжига (900 °C) оксидов Pr + V и Yb + V в межсферических полостях образуются кристаллические фазы PrVO₄ и YbVO₄ (тетрагональная сингония, пространственная группа *I*4₁/*amd*). Стабильное формирование кристаллических фаз ванадатов РЗЭ (за исключением оксидов La + V, которые оставались рентгеноаморфными при температурах отжига >1100 °C) начиналось при температурах >1000 °C. Концентрация синтезированных ванадатов РЗЭ зависела от температуры отжига и состава пропитывающих растворов.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц, чьи межсферические полости содержат синтезированные при температуре 1200 °С кристаллиты YbVO₄, PrVO₄,



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов опаловых матриц с синтезированными в межсферических полостях кристаллитами YbVO₄ (1), $PrVO_4$ (2), $DyVO_4$ (3) и NdVO₄ (4)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the opal matrixes with the crystalline particles of $YbVO_4$ (1); $PrVO_4$ (2), $DyVO_4$ (3) and $NdVO_4$ (4) synthesized in the interspherical cavities

DyVO₄ и NdVO₄ (все — тетрагональная сингония, $I4_1/amd$). Было установлено, что при температурах отжига 700...1200 °С, синтезируемый материал не взаимодействовал с наносферами SiO₂.

В ряде случаев, в зависимости от условий синтеза, при высокотемпературном отжиге происходит рекристаллизация рентгеноаморфного кремнезема с образованием в небольших (<2 %) концентрациях кристаллических фаз SiO₂ различных модификаций. Температура начала кристаллизации рентгеноаморфного кремнезема лежит в диапазоне 800...900 °C [2]. В образцах опаловых матриц, в межсферических полостях которых при температуре 1200 °C были синтезированы кристаллиты YbVO₄, и DyVO₄, установлено присутствие (в набольших концентрациях) кристаллической фазы SiO₂ (кристобалит, тетрагональная сингония, $P4_12_12$) (рис. 2, кривые 1 и 3).

Аналогичная фаза SiO₂ установлена при анализе образцов опаловых матриц с синтезированными при 1200 °С соединениями на основе оксидов Gd + V и Nd + V. При высокотемпературном отжиге могут формироваться несколько различных кристаллических фаз SiO₂, например SiO₂ (кристобалит, тетрагональная сингония, $P4_12_12$) и SiO^{*}₂ (кварц, гексагональная сингония, $P3_22_1$) (рис. 2, кривая 4). Строение и концентрация кристаллических фаз SiO₂ зависят в основном от длительности



Рис. 3. Спектры КР (в диапазонах 100...850 и 750...1500 см⁻¹) образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами $DyVO_4$ (1), $GdVO_4$ (2), $NdVO_4$ (3) и $PrVO_4$ (4), синтезированными при температуре 1200 °C

Fig. 3. CD spectra (in the bands of 100...850 and 750...1500 cm⁻¹) of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of $DyVO_4(1)$, $GdVO_4(2)$, $NdVO_4(3)$ and $PrVO_4(4)$, synthesized at 1200 °C

термообработки. При использовании $PrVO_4$ и вплоть до температуры 1200 °С кристаллизации SiO₂ не происходило, при этом формировались сложные фазы, идентифицировать которые не удалось (рис. 2, кривая 2).

Помимо кристаллических, образцы содержат рентгеноаморфные фазы. Степень кристалличности (содержание кристаллической фазы в объеме синтезированного вещества) зависит от условий получения и может достигать десятков процентов. Было установлено, что размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения L_{OKP}), который определяли по уширению дифракционных максимумов на рентгенограммах, не зависит от степени их кристалличности. Полученные в межсферических полостях ванадаты РЗЭ имели $L_{OKP} = 14...65$ нм. Размеры кристаллитов кристаллических фаз SiO₂ составляют 26...38 нм. Температура синтеза в пределах 900...1200 °С не влияет на размер и форму кристаллитов ванадатов РЗЭ.

Ренттенофазовый анализ не чувствителен к фазам с $L_{OKP} < 1$ нм, которые сохраняют функциональные свойства синтезируемых материалов, поэтому проводилось исследование нанокомпозитов с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) света. Для анализа образцов

использовали лазерный спектрометр KP Lab RAM HR 800 HORIBA Jobin-Yvon (линия 632,8 нм He—Ne лазера; мощность лазера <300 мBт; площадь пятна луча ~ 4 мкм², глубина анализируемого слоя ~ 3 мкм). Спектры KP образцов нанокомпозитов, содержащих кристаллиты DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ и YbVO₄, синтезированные при температурах 900 и 1200 °C, представлены на рис. 3, 4. На всех приведенных спектрах KP присутствуют полосы, характерные для запол-



Puc. 4. Спектры КР образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами: $a - \text{YVO}_4(1)$ и YbVO₄(2), синтезированными при температуре 1200 °C; $b - \text{GdVO}_4$, синтезированными при температурах 900 °C (1) и 1200 °C (2) Fig. 4. CD spectra of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles: $a - YVO_4(1)$ and YbVO₄(2), synthesized at 1200 °C; $b - GdVO_4$, synthesized at 900 °C (1) and 1200 °C (2)



Рис. 5. Полевые зависимости модулей коэффициентов прохождения (a) и отражения (b) для различных частот (26 ГГц (1), 29 ГГц (2), 32 ГГц (3), 35 ГГц (4), 38 ГГц (5)) образца опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены синтезированными при 1200 °С кристаллитами DyVO₄

Fig. 5. Field dependences of the modules of coefficients of transmission (a) and reflexion (b) for various frequencies (26 GHz (1), 29 GHz (2), 32 GHz (3), 35 GHz (4), 38 GHz (5)) of the sample of the opal matrix, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of $DyVO_4$ synthesized at 1200 °C

няющих межсферические полости кристаллических и рентгеноаморфных фаз ванадатов РЗЭ.

Полученные спектры согласуются с данными для наноструктурированных массивных образцов ванадатов РЗЭ по основным наиболее ярким полосам [17]. Например, у образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами GdVO₄, наблюдаются характерные для кристаллов GdVO₄ полосы: при сдвиге KP (Δv), равном 250 (спектральная мода KP E_g), 265 (B_{1g} и B_{2g}), 390 (A_{1g}), 487 (B_{1g} и E_g), 819 (B_{1g}) и 893 см⁻¹ (A_{1g}) (см. рис. 3, кривая 2). Уширение спектральных полос ванадатов РЗЭ связано с малыми размерами (14...65 нм) кристаллитов.

На спектрах КР исследованных образцов наблюдаются полосы при Δv в области 204... 228, 286...293, 486, 796 и 1077...1078 см⁻¹, относящиеся к фазам SiO₂ различных модификаций: кристобалит; α -кварц и др. [2]. Для рентгеноаморфного кремнезема характерны слабые полосы на спектрах КР с Δv , равной 1060 см⁻¹, полосы средней интенсивности с Δv в области 800 см⁻¹ и полоса с

Состав (в атомных %) поверхности и скола образцов опаловых матриц с синтезированными при 1200 °С в межсферических полостях кристаллитами $PrVO_4$ Composition (in at. %) of the surfaces and chips of the opal matrixes synthesized at 1200 °С in the interspherical cavities by $PrVO_4$ crystalline particles

Элемент	Поверхность	Скол
Element	Surface	<i>Chip</i>
Si	7,518,4	12,826,5
Pr	0,10,3	0,10,2
O	63,871,7	67,876,4
V	0,21,0	0,10,5

 $\Delta v \sim 420 \text{ см}^{-1}$. Образование кристаллических фаз SiO₂ происходит с поверхности наносфер, на что указывает высокая интенсивность полос SiO₂ на спектрах KP.

Элементный состав поверхности нанокомпозитов анализировали методом энергетической дисперсионной спектрометрии (ЭДС), с использованием растрового электронного микроскопа CARL ZEISS LEO 1430 VP, оснащенного ЭДС. Результаты ЭДС-анализа поверхности и скола площадью 100×75 мкм образца опаловой матрицы, с синтезированными при 1200 °C в межсферических полостях кристаллитами PrVO₄, представлены в таблице. Помимо показанных в таблице, обнаружено небольшие количество (доли процента) Al, Fe, Ni, Cu и Cl.

Свойства исследуемых материалов

Магнитно-резонансные свойства. Микроволновые измерения выполнены в частотном диапазоне 26...38 ГГц с использованием стандартных волноводов, работающих на моде ТЕ₁₀. Во всем интервале частот осуществляется одномодовый режим. Для выполнения микроволновых измерений образец помещали в волновод сечением 7,2×3,6 мм [12]. При этом образец размещали поперек СВЧтракта. Внешнее постоянное магнитное поле с напряженностью *H*, создаваемое электромагнитом (до 12 кЭ), прикладывалось перпендикулярно волновому вектору волны q [12]. Исследованы зависимости модулей коэффициентов прохождения и отражения образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами $DyVO_4$ и $PrVO_4$ (рис. 5, 6). В исследованных образ-



Рис. 6. Полевые зависимости модулей коэффициентов прохождения (a) и отражения (b) для различных частот (26 ГГц (1), 29 ГГц (2), 32 ГГц (3), 35 ГГц (4), 38 ГГц (5)) образца опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены синтезированными при 1200 °С кристаллитами PrVO₄

Fig. 6. Field dependences of the modules of coefficients of transmission (a) and reflexion (b) for various frequencies (26 GHz (1), 29 GHz (2), 32 GHz (3), 35 GHz (4), 38 GHz (5)) of the sample of the opal matrix, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of $PrVO_4$ synthesized at 1200 °C

цах имеет место периодичность расположения наночастиц $DyVO_4$ и $PrVO_4$ со средним размером кристаллитов 26...34 нм. Рентгеновские дифрактограммы и результаты ЭДС-анализа перечисленных образцов приведены на рис. 2 и в таблице. Полученные результаты соответствуют фазовому составу, строению и магнитному состоянию нанокомпозитов.

Диэлектрические характеристики. Были проведены исследования проводимости, а также действительной (є') и мнимой (є'') компонент диэлектрической проницаемости опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄,

PrVO₄, YVO₄ и YbVO₄ (рис. 7–9). Измерения действительной є' и мнимой ε" компонент диэлектрической проницаемости в диапазоне Δv (1 · 10⁶...1,8 · 10⁹ Гц) были проведены с использованием диэлектрического спектрометра с коаксиальной измерительной ячейкой Novocontrol BDS 2100 и импедансным анализатором Agilent 4291В. Измерительное оборудование фирмы Agilent включало компонент для измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей, включая потери, в диапазоне 1 МГц...110 ГГц. Одновременно, в диапазоне 200 МГц...3 ГГц исследованы компоненты є и є диэлектрической и магнитной проницаемостей с использованием анализатора Agilent E4991A, а для диапазона 75...110 ГГц — Agilent Network Analyzer *PNA* E8361. В микроволновой области ($2 \cdot 10^8$... $2 \cdot 10^{10}$ Гц) измерения проводили методом коаксиального зонда с открытым концом (Agilent 8507E), для чего использовали сетевой анализатор Agilent E8364B. В области терагерц — методом трансмиссионной терагерцовой спектроскопии с использованием фемтосекундной титано-сапфировой лазерной системы. Коаксиальные измерения ($1 \cdot 10^6$... $1,8 \cdot 10^9$ Гц) проводили на образцах в форме цилиндров (диаметр 3 мм, высота 4...5 мм), все остальные измерения проведены на образцах в форме пластин размерами 10×10 мм и толщиной 1...3 мм. Параметры микроволновой



Рис. 7. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) компонент диэлектрической проницаемости образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены синтезированными при 1200 °С кристаллитами $PrVO_4$ (*1*); YbVO_4 (*2*) и DyVO_4 (*3*)

Fig. 7. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (b) components of the dielectric permeability of the samples of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of $PrVO_4$ (1); $YbVO_4$ (2) and $DyVO_4$ (3) synthesized at 1200 °C



Рис. 8. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*b*) компонент диэлектрической проницаемости образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены синтезированными при 1200 °С кристаллитами $PrVO_4$ (при различных напряжениях приложенного поля: 0 B (1), 50 B (2), 100 B (3), 140 B (4)

Fig. 8. Frequency dependences of the real (a) and imaginary (b) components of the dielectric permeability of the samples of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of $PrVO_4$ synthesized at 1200 °C (at various voltages of the applied field: 0 V (1), 50 V (2), 100 V (3), 140 V (4)



Рис. 9. Частотные зависимости микроволновой проводимости образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены кристаллитами: $a - PrVO_4$ (1); YbVO₄ (2); DyVO₄ (3); $b - PrVO_4$ (без поля и при различных напряжениях приложенного поля: 0 B (1), 50 B (2), 100 B (3), 140 B (4)

Fig. 9. Frequency dependences of the microwave conductivity of the samples of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles: $a - PrVO_4(1)$; $YbVO_4(2)$; $DyVO_4(3)$; $b - PrVO_4$ (without a field and at various voltages of the applied field: 0 V(1), 50 V(2), 100 V(3), 140 V(4)

проводимости, а также ε' и ε'' компонент диэлектрической проницаемости оценивали с использованием подпрограммы superlattice0000_04_my.m. Все измерения проведены на образцах без нанесения электродов.

Образцы опаловой матрицы, межсферические полости которой заполнены кристаллитами ванадатов РЗЭ, имеют незначительный ток проводимости на постоянном токе — на что указывает низкочастотное плато зависимости $\sigma(f)$, скорее всего связанное с поверхностными токами утечки, а также с присутствием рентгеноаморфных фаз. Диэлектрическая проницаемость є'исследованных опаловых матриц, полости которых заполнены перечисленными кристаллическими фазами, выше, чем значения є'для незаполненной матрицы. Во всем приведенном диапазоне частот проявляется диэлектрическая дисперсия, характерная для композитных материалов, при этом є' незначительно понижается с частотой. Одновременно, диэлектрические потери возрастают как в сторону низких частот (f < 10 МГц), так и в сторону терагерцовых частот.

Изученные материалы относятся к так называемым плохим диэлектрикам с высокими потерями и развитой релаксационной поляризацией, при этом их потери и проводимость на высоких частотах мало отличаются от параметров незаполненной матрицы. Измерения показали, что различные фазы SiO₂ немагнитные и электрически не активны. На частоте 1 кГц нелинейность практически не видна, а на частоте 1 Гц имеет место небольшое снижение ε', ε" и σ с увеличением напряженности поля (рис. 8, 9). Слабая нелинейность свидетельствует, что большие низкочастотные снижения $\varepsilon', \varepsilon''$ и σ не связаны с приэлектродными процессами, а вызваны релаксационной поляризацией (или наличием прыжковой проводимости) нанокомпозита, при этом основной вклад вносит вещество в межсферических полостях. В рассматриваемом случае приложенное поле в основном попадает на опаловую матрицу из SiO₂, которая, естественно, не обладает сколько-нибудь значимыми проводимостью или

диэлектрической нелинейностью.

Измеренные зависимости от электрического поля смещения (при температуре 300 K) для образца опаловой матрицы, межсферические полости которого заполнены синтезированными при 1200 °C кристаллитами PrVO₄, показали низкую проводимость на постоянном токе при слабой зависимости от полей смещения на низких частотах.

Введение кристаллитов ванадатов РЗЭ приводит к повышению ε' опаловых матриц на 40...200 %, но не влияет на диэлектрические потери, остающиеся низкими ($\varepsilon'' < 0,1$) практически во всем использованном диапазоне частот. Имеет место небольшое повышение диэлектрических потерь в области низких частот (10⁶ Гц) и их рост в диапазоне



Рис. 10. Частотные зависимости действительной (ε ') и мнимой (ε '') компонент, а также тангенса потерь диэлектрической проницаемости образцов опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены синтезированными при 1200 °C кристаллитами GdVO₄ (*a*) и DyVO₄ (*b*)

Fig. 10. Frequency dependences of the real (ε) and imaginary (ε ") components, of the tangent of losses of the dielectric permeability of the samples of the opal matrixes, the intersphericai cavities of which are filled with the crystalline particles of $GdVO_4(a)$ and $DyVO_4(b)$, synthesized at 1200 °C

высоких (10¹⁰...10¹² Гц) частот. Рост потерь в терагерцовой области имеет фундаментальный характер и, очевидно, обусловлен низкочастотным крылом фононного спектра вводимых соединений.

Все материалы ведут себя как композиты керамического типа с концентрацией проводящего наполнителя несколько выше порога перколяции. Высокочастотные свойства всех образцов близки друг к другу. О слабой перколяции говорит низкий уровень низкочастотной проводимости, следовательно, и проводимости на постоянном токе. Исследованные образцы, судя по спектрам частотной зависимости проводимости и параметрам диэлектрической проницаемости, относятся к материалам, прошедшим порог перколяции для вводимых компонентов, что подтверждается и данными рентгенофазового анализа.

В диапазоне 1 МГц...3 ГГц были исследованы диэлектрические характеристики образцов нанокомпозитов, чьи межсферические полости были заполнены кристаллитами GdVO₄ и DyVO₄, синтезированными при температуре 1200 °С (рис. 10, a, δ). Измерения образцов, полученных с различными температурами синтеза, показали, что имеет место влияние на измеряемые параметры концентрации кристаллической фазы в составе синтезированных ванадатов РЗЭ.

Заключение

Были получены образцы опаловых матриц (3D решетчатых упаковок наносфер рентгеноаморфного SiO₂ с диаметрами d = 250...280 нм) объемом > 2 см³ с объемами монодоменных областей до 0,1 мм³ с заполнением (30...40 % объема полостей) межсферических полостей кристаллитами ванадатов РЗЭ (DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ и YbVO₄). Состав и строение полученных нанокомпозитов исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии КР и энергетической дисперсионной спектрометрии. Фазовый состав и строение фаз синтезированных материалов зависели от состава, концентраций пропитывающих растворов и условий термообработки.

Для полученных образцов были проведены измерения таких характеристик, как действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости, тангенс потерь диэлектрической проницаемости, а также проводимости в диапазоне 1 МГц...110 ГГц; коэффициенты прохождения и

отражения электромагнитных волн СВЧ диапазона в магнитных полях. Изучение структурных особенностей, состава и диэлектрических свойств разрабатываемых композиционных материалов на основе опаловых матриц, межсферические полости которых заполнены ванадатами РЗЭ, позволило получить данные, необходимые для применения подобных некристаллических пространственно неоднородных материалов с модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров в нанодиапазоне.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 15-07-00529 A).

Список литературы

1. Самойлович М. И., Бовтун В., Ринкевич А. Б., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Кемпа М., Нужный Д. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ // Инженерная физика. 2010. № 6. С. 29–38.

2. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М. Фазовые превращения кремнезема в межсферических нанополостях опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 3-4. С. 155-162.

3. Sarychev A. K., Shalaev V. M. Electrodynamics of metamaterials. World Scientific and Imperial College Press, 2007. 200 p.

4. Kong J. A. Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media // Progress in Electromagnetics Research, PIER. 2002. V. 35. P. 1–52.

5. Ринкевич А. Б., Бурханов А. М., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Кузнецов Е. А. 3D-нанокомпозитные металлодиэлектрические материалы на основе опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 1-2. С. 26-35.

6. Самойлович М. И., Ринкевич А. Б., Бовтун В., Белянин А. Ф., Нужный Д., Кемпа М., Клещева С. М., Савинов М. Оптические и диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей эвлитином (Bi₄(SiO₄)₃) // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 11. С. 19–26.

7. Самойлович М. И., Бовтун В., Белянин А. Ф., Нужный Д., Кемпа М., Клещева С. М., Савинов М. Диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей оксидом цинка // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 7. С. 3–9.

8. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Багдасарян А. С., Ринкевич А. Б., Багдасарян С. А., Бовтун В., Кемпа М., Нужный Д., Савинов М. Строение и физические свойства нанокомпозитов: опаловые матрицы — манганиты редкоземельных элементов // Наукоемкие технологии. 2015. Т. 16. № 7. С. 75-84.

9. Самойлович М. И., Бовтун В., Белянин А. Ф., Нужный Д., Кемпа М., Савинов М., Клещева С. М. Оптические и диэлектрические свойства опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей шпинелями // Наноинженерия. 2013. № 9. С. 22—30.

10. Adamski A., Jakubus P., Sojka Z. Synthesis of nanostructured tetragonal ZrO_2 of enhanced thermal stability // Nukleonika. 2006. V. 51. Supplement 1. P. 27–33.

11. Ринкевич А. Б., Устинов В. В., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Кузнецов Е. А. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой, образованной магнитными наночастицами // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2008. № 4. С. 55–63. 12. Ринкевич А. Б., Перов Д. В., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Пащенко П. В., Тимофеев М. А. Опаловые матрицы со слоистой структурой Со/Іг и 3D-нанокомпозиты опаловая матрица — соединения Со // Инженерная физика. 2009. № 10. С. 18—24.

13. Самойлович М. И., Ринкевич А. Б., Бовтун В., Белянин А. Ф., Нужный Д., Кемпа М., Клещева С. М. СВЧ-характеристики, микроволновая проводимость и диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе опаловых матриц с заполнением межсферических нанополостей металлами // Наноинженерия. 2012. № 3. С. 22—30.

14. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР. 1947. 237 с.

15. Joannopoulos J. D. Self-assembly lights up // Nature. 2001. V. 414. P. 257-258.

16. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H. M., Pemble M. E., Lopez-Tejeira F., Garcia-Vidal F. J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites // Journal of lightwave technology. 1999. V. 17. № 11. P. 1975–1981.

17. Lu G., Li C., Wang W., Wang Z., Xia H., Zhao P. Raman investigation of lattice vibration modes and thermal conductivity of Nd-doped zircon-type laser crystals // Materials science and engineering. B 98. 2003. P. 156–160.

M. I. Samoylovich¹, D. Sc., Professor, Head of Laboratory, **A. F. Belyanin**¹, D. Sc., Professor, Chief Researcher, **A. B. Rinkevich**², D. Sc., Professor, Deputy Director, **V. Bovtun**³, D. Sc., Leading Researcher, **D. Nuzhnyy**³, D. Sc., Senior Researcher, **M. Kempa**³, D. Sc., Head of Laboratory,

M. Savinov³, D. Sc., Senior Researcher

¹ Technomash Central Research Technological Institute, Moscow, Russia, e-mail: samoylovich@cnititm.ru

² Metal Physics Institute, RAS – Ural Division, Ekaterinburgh, Russia

³ Institute of Physics, ASCR, Praha, Czech Republic

Structure, Magnetic and Dielectric Properties of Nanocomposites: Opal Matrices — Rare-Earth Vanadates

The article is devoted to the conditions for formation of nanocomposites based on lattice packings of SiO₂ nanospheres (opal matrices) with included clusters of the crystalline phase of the rare-earth vanadates of general formula RVO_4 (R - Dy, Pr, Yb, Y, Nd, Gd, La) in the interspherical nanospaces. For formation of the nanocomposites, samples of the opal matrices were used with dimensions of the single-domain regions $\geq 0, 1 \text{ mm}^3$, the diameter of SiO₂ nanospheres was 250–280 nm. The composition and structure of the nanocomposites were studied by means of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and energy dispersive spectrometry. The dependence of the composition of the synthesized materials on the conditions of their preparation is presented. The results of measuring of the magnetic-resonance and dielectric characteristics of the obtained nanostructures were reviewed. Studies were done in the range of fields up to 12 kOe, depending on the modules of transmission and reflection coefficients of the samples of nanocomposites were done in the range of frequencies of 1 MHz...110 GHz. Dielectric characteristics were studied in a wide range of frequencies using the microwave and terahertz techniques.

Keywords: nanocomposites, opal matrix, rare-earth vanadates, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, magnetic and dielectric properties

Introduction

Ordered 3D nanosystems of substances can be created by means of the opal matrixes (3D cubic packings of close by diameter ($\Delta d < 5$ %) nanospheres (d = 200...350 nm) of X-ray-amorphous SiO₂), due to filling by them of the interspherical cavities [1, 2]. The opal matrixes with partially filled interspherical cavities belong to metamaterials with unique properties, hard to achieve for the monolithic substances. It is planned to develop on their basis various devices, in particular, the

devices for control of the phase speeds in the optical, microwave frequency and terahertz bands [3, 4]. Synthesis of substances in a closed nanosized volume of the interspherical cavities of opal matrixes promotes stabilization at the lowered temperatures of the high-temperature phases due to reduction of the temperatures for formation of a synthesized substance and makes more technological the creation of ordered 3D nanolattices of the crystalline particles [1, 5–9]. The phase composition of the materials synthesized in the interspherical cavities of the opal matrixes depends on the restriction of the volume of formation (synthesis in the conditions of a limited geometry). Influence of the size of the crystalline particles on the stability of the metastable phases was observed, for example, during reception of ZrO_2 of the tetragonal modification [10]. Earlier, the structure and properties of the opal matrixes were received and investigated, in the interspherical cavities of which various magnetic or electroactive substances were synthesized [8, 9, 11–13].

Very promising substances for filling of the interspherical cavities of the opal matrixes are the vanadates of the rare-earth elements (REE) — oxides of RVO_4 formula, where R — (Dy, Gd, La, Nd, Pr, Y, Yb, etc.), possessing high heat conductivity and mechanical strength. Crystals on the basis of REE vanadates are perspective as new laser, segneto- and piezoelectric materials, the electric properties of which depend on a type of REE. The above materials will find their applications in the functional electronics. Research is going on for the use of such materials for development of electronic technologies with improved operational characteristics, for example, highly effective solid-state lasers with new functionalities and control methods, and optical telecommunication devices.

The present work studies the influence of the conditions of reception on the composition, magnetic and dielectric properties of the nanocomposites on the basis of the opal matrixes, in the interspherical cavities of which crystal phases of REE vanadates (DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ and YbVO₄) are synthesized.

Reception and structure of the opal matrixes and nanocomposites on their basis

The opal matrixes were obtained by hydrolysis of tetraether of orthosilicic acid $(Si(OC_2H_5)_4)$ with an ethanol solution (C_2H_5OH) in the presence of a catalyst – ammonium hydroxide (NH₄OH). Correctness of packing of SiO₂ nanospheres of the opal matrixes was reached by self-organization. The diameters of the nanospheres, depending on the formation conditions, varied from 200 up to 350 nm. Fig. 1, a demonstrates three layers of the most dense 3D cubic lattice packing of SiO_2 nanospheres. Each sphere A in a flat most dense layer is surrounded by six triangular gaps (B and C) by 3 tops of gaps of two various orientations: the total number of the triangular gaps between the spheres is twice more than the number of the spheres. Therefore the top layer of the spheres in relation to the bottom one is oriented by positions of B, or by positions of C (fig. 1, a). Any infinite sequence of letters A, B, C, in which there are no two identical letters next to each other, expresses the most dense packing with identical (74,05 %) degree of filling of the space with the spheres [14].

Under the used experimental conditions three-layer (cubic) structures .../ASV/ ... were formed. There are also data concerning the other structures [15, 16]. The most dense packing of the spheres forms the tetrahedral and octahedral cavities. The tetrahedral cavity is surrounded by four SiO₂ nanospheres, three of which form a triangle in one layer, and the fourth from the next layer, while the octahedral cavity is surrounded by six SiO_2 nanospheres, three of which form a triangle in one layer, and a triangle turned by 60° from the nanospheres of the next layer. By connecting the centers of the above four and six nanospheres, we get a tetrahedron and an octahedron [14]. Cavities 5 and 7 in fig. 1, a are formed by the SiO₂ nanospheres of the 1st and 2nd layers, while cavities 6 and 8 — by the 2d and 3rd layers of the most dense packing of the nanospheres. Each SiO₂ nanosphere is surrounded by eight tetrahedral and six octahedral cavities. The tetrahedral and octahedral cavities conditionally consist of the spheres inscribed into the cavities and the space connecting them. The diameters of the spheres inscribed into the tetrahedral and octahedral cavities are equal to $\sim 0,22d$ and $\sim 0,41d$, accordingly [8, 14]. The most dense packing of SiO_2 spheres can be broken into the tetrahedrons and octahedrons, completely filling the space [7, 8].

Fig. 1, *b* demonstrates a solid model of the substance filling the ten interspherical cavities in a three-layer packing (four tetrahedral and six octahedral ones). The volume of the interspherical cavities makes 25,95 % of the volume of the opal matrixes.

For formation of the nanocomposites the samples of the opal matrixes were used with the volume of 2...3 cm³ and sizes of the monodomain areas $\ge 0,1$ mm³, the diameters of SiO₂ nanospheres were 250...280 nm. The nanocomposites on the basis of the opal matrixes, whose interspherical cavities were filled with REE vanadates, were received by impregnation [5-9]. At the first stage the method included introduction in the interspherical cavities of the opal matrixes of the substances-precursors – water solutions of nitrates of V and REE. The impregnation was done 5-8 times with a low-temperature annealing at 450...550 °C, during which there was a partial thermal decomposition of the introduced compounds and formation of the metal oxides (V_2O_3 and R_2O_3). At the second stage the opal matrixes with the introduced substances were annealed in the air at the temperature up 1300 °C. As a result the nanocomposites were obtained, the interspherical cavities of which were filled with the crystalline particles of REE vanadates by $\sim 30...40$ %.

Phase composition and structural features of the nanocomposites

The phase structure of the substances on the basis of V and REE oxides synthesized in the interspherical cavities of SiO_2 nanospheres were investigated by means of ARL X-ray diffractometer (Thermo Fisher Scientific) (Cu ka radiation, energy-dispersive solid-state detector with Peltier cooler, sample rotation, step size of $0,02^{\circ}$, and a continuous operation $(1^{\circ}/\text{min})$). X-ray patterns were analyzed with the use of ICDD PDF-2 automated database. The samples of the opal matrixes with the compounds on the basis of Dy + V, Y + V and Nd + Voxides synthesized at 900 °C in the interspherical cavities were X-ray amorphous. During the above annealing of Pr + V and Yb + V oxides in the interspherical cavities the crystalline phases of PrVO₄ and YbVO₄ were formed (tetragonal system, spatial group $I4_1/amd$). Stable formation of the crystal phases of REE vanadates (except La + V oxides, which remained X-ray amorphous during annealing at >1100 °C) began at >1000 °C. The concentration of the synthesized REE vanadates depended on the temperature of annealing and composition of the impregnating solutions.

Fig. 2 presents X-ray diffraction pattern of the samples of the opal matrixes, whose interspherical cavities contain the crystalline particles of YbVO₄, PrVO₄, DyVO₄ and NdVO₄ synthesized at 1200 °C (all – te-tragonal system, $I4_1/amd$). It was established that during annealing at 700...1200 °C the synthesized material did not interact with SiO₂ nanospheres.

Depending on the synthesis conditions at hightemperature annealing a recrystallization of the X-ray amorphous silica occurs with formation of small (<2 %) concentrations of SiO₂ crystal phases of various modifications. The temperature of crystallization of the X-ray amorphous silica began from 800 up to 900 °C [2]. It was established that the samples of the opal matrixes, in the intersphere cavities of which the crystalline particles of YbVO₄, and DyVO₄ were synthesized, contained small quantities of SiO₂ crystalline phase (cristobalite, tetragonal system, $P4_12_12$) (fig. 2, curves 1 and 3).

A similar phase of SiO_2 was established during analysis of the opal matrixes with the compounds on the basis of Gd + V and Nd + V oxides synthesized at 1200 °C. During a high-temperature annealing various crystal phases of SiO₂ can be formed, for example, SiO₂ (cristobalite, tetragonal system, $P4_12_12$) and SiO₂^{*} (quartz, hexagonal system, $P3_22_1$) (fig. 2, curve 4). The structure and concentration of the crystal phases of SiO₂ depend on the duration of a heat treatment. When PrVO₄ was used and up to the temperature of 1200 °C there was no crystallization of SiO₂, at that, such complex phases were formed, which could not be identified (fig. 2, curve 2).

Besides, the crystalline samples contain X-ray amorphous phases. The degree of crystallinity (content of the crystal phase in the volume of the synthesized substance) depends on the conditions of reception and can reach tens of a percent. It was established that the size of the crystalline particles (areas of coherent dispersion of the X-ray radiation, $L_{\rm OKP}$), which was determined by broadening of the diffraction maxima on

X-ray patterns, does not depend on the degree of their crystallinity. REE vanadates obtained in the interspherical cavities had L_{OKP} within 14...65 nm. The dimensions of the crystalline particles of SiO₂ crystal phases were within 26...38 nm. The temperature of synthesis of 900...1200 °C did not influence the size and the form of the crystalline particles of REE vanadates.

X-ray phase analysis is not sensitive to the phases with $L_{OKP} < 1$ nm, which preserve the properties of the synthesized materials, therefore, research of the nanocomposites was done with application of the spectroscopy of the combinational dispersion (CD) of light. For the analysis the CD laser spectrometer LabRAM HR800 HORIBA Jobin-Yvon was used (He-Ne line of the laser - 632,8 nm; power of the laser < 300 mW; diameter of the beam spot ~4 μ m², depth of the analyzed layer $\sim 3 \mu m$). The CD spectra of the nanocomposite samples, containing the crystalline particles of DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ and YbVO₄, synthesized at 900 and 1200 °C, are presented in fig. 3, 4. On all the CD spectra there are strips, characteristic for the REE vanadates filling the interspherical cavities of the crystal and X-ray amorphous phases.

The obtained spectra well agree with the data for the nanostructured massive samples of REE vanadates by the basic brightest strips [17]. For example, in the samples of the opal matrixes, the interspherical cavities of which are filled with GdVO₄ crystalline particles, the strips characteristic for GdVO₄ are observed: in case of a shift of CD (Δv) equal to 250 (spectral mode of CD E_g), 265 (B_{1g} and B_{2g}), 390 (A_{1g}), 487 (B_{1g} and E_g), 819 (B_{1g}) and 893 cm⁻¹ (A_{1g}) (fig. 3, curve 2). Broadening of the spectral strips of REE vanadates is connected with the small dimensions (14...65 nm) of the crystal-line particles.

On CD spectra of the investigated samples the strips are observed at Δv in the areas of 204...228, 286...293, 486, 796 and 1077...1078 cm⁻¹ belonging to SiO₂ phases of various modifications: cristobalite; α -quartz, etc. [2]. For the X-ray amorphous silica the weak strips on CD spectra with Δv , equal to 1060 cm⁻¹, strips of average intensity with Δv in the area of 800 cm⁻¹ and a strip with $\Delta v \sim 420$ cm⁻¹ are characteristic. Formation of SiO₂ crystal phases occurs from the surface of the nanospheres, to which the high intensity of SiO₂ strips on CD spectra points.

The element composition of the surface of the nanocomposites was analyzed by means of energy dispersive spectrometry (EDS) with the use of raster electronic microscope CARL ZEISS *LEO* 1430 *VP*, equipped with EDS. The results of the EDS analysis of the surface and chip with the area of $100 \times 75 \,\mu\text{m}$ of the sample of the opal matrix, synthesized at $1200 \,^{\circ}\text{C}$ in the interspherical cavities by PrVO_4 crystalline particles are presented in the table below. Besides the data shown in the table, a small quantity (share of a percent) of Al, Fe, Ni, Cu and Cl were found.

Properties of the investigated materials

Magnetic resonant properties. Microwave measurements were done in the range of 26...38 GHz with the use of the standard wave guides working on TE_{10} mode. In all the interval of the frequencies it was carried out in a single mode. A sample was placed in a wave guide with section of $7,2 \times 3,6$ mm [12]. At that, it was situated across the microwave path. An external constant magnetic field with intensity H, created by an electromagnet (up to 12 kOe), was applied perpendicularly to the wave vector of wave q. [12]. The dependences of the modules of coefficients of passage and reflexion of the opal matrixes, the interspherical cavities of which were filled with the crystalline particles of DyVO₄ and PrVO₄, were investigated (fig. 5, 6). The investigated samples demonstrated a periodicity of location of the nanoparticles of DyVO₄ and PrVO₄ with the average size of the crystalline particles of 26...34 nm. The X-ray diffraction patterns and the results of the EDS analysis are presented in fig. 2 and the table. The obtained results correspond to the phase composition, structure and a magnetic state of the nanocomposites.

Dielectric characteristics. The conductivity and also the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the dielectric permeability of the opal matrixes, the interspherical cavities of which were filled with crystalline particles of DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO_4 and $YbVO_4$ (fig. 7–9), were investigated. Measurements of the real (ε') and imaginary (ε'') components of the dielectric permeability within the range of $\Delta v (1 \cdot 10^6 \dots 1.8 \cdot 10^9 \text{ Hz})$ were done with the use of Novocontrol BDS 2100, dielectric spectrometer with a coaxial measuring cell and Agilent 4291B impedance analyser. Equipment from Agilent Co. included a component for measurement of the dielectric and magnetic permeability, including losses, within the range of 1 MHz...110 GHz. Simultaneously, in the range of 200 MHz...3 GHz ε' and ε'' components of the dielectric and magnetic permeabilities were investigated with the use of Agilent E4991A, and for the range of 75...110 GHz - with Agilent Network Analyzer PNA E8361. In the microwave area $(2 \cdot 10^8 \dots 2 \cdot 10^{10} \text{ Hz})$ the measurements were done by the method of a coaxial probe with an open end (Agilent 8507E), for which Agilent E8364B network analyzer was used. In the area of terahertz it was done by means of the transmission terahertz spectroscopy with the use of the femtosecond titanium-sapphire laser system. The coaxial measurements $(1 \cdot 10^6 \dots 1, 8 \cdot 10^9 \text{ Hz})$ were done on samples in the form of cylinders (diameter 3 mm, height 4...5 mm), the rest of the measurements were done on plates with dimensions of 10×10 mm and thickness of 1...3 mm. The parameters of the microwave conductivity of ε' and ε'' components of the dielectric permeability were evaluated with the use of superlattice0000 04 my.m.subprogram.

All the measurements were done on the samples without electrodes.

The samples of the opal matrix, the interspherical cavities of which are filled with the crystalline particles of REE vanadates, had an insignificant current of conductivity on the direct current, which was testified by the low-frequency plateau of dependence $\sigma(f)$, most likely connected with the surface leak currents and also with the presence of the X-ray amorphous phases. The dielectric permeability ε' of the investigated matrixes, the cavities of which were filled by the above crystal phases, were higher, than ε for an unfilled matrix. In all the range of the frequencies a dielectric dispersion was observed, characteristic for the composite materials, at that, ε' slightly went down with the frequency. Simultaneously, the dielectric losses increased both towards the low frequencies ($f \le 10$ MHz), and towards the terahertz frequencies.

The studied materials belong to bad dielectrics with high losses and developed relaxation polarization, whose losses and conductivity on high frequencies differ a little from the parameters of an unfilled matrix. Measurements demonstrated that various SiO₂ phases were not magnetic and electrically were not active. On frequency of 1 kHz the nonlinearity was practically not visible, while on frequency of 1 Hz a certain lowering of ε' , ε'' and σ was observed with an increase of the field intensity (fig. 8, 9). Weak nonlinearity testified, that big low-frequency decreases of ε' , ε'' and σ were not connected with the near-electrode processes, but were caused by relaxation polarization (or presence of a hopping conduction) of a nanocomposite, at that, the main contribution was brought by the substance in the interspherical cavities. In the considered case the applied field, basically came to the opal matrix from SiO_2 , which had no significant conductivity or dielectric nonlinearity.

The measured dependences on the displacement electric field (at 300 K) for the opal matrix, the interspherical cavities of which were filled with the crystalline particles of $PrVO_4$, synthesized at 1200 °C, demonstrated a low conductivity on a direct current with a small dependency on the displacement fields on low frequencies.

Introduction of the crystalline particles of REE vanadates led to an increase of ε' matrixes by 40...200 %, but did not influence the dielectric losses, which remained low ($\varepsilon'' < 0,1$) practically in all the frequency range. There was a small increase of the dielectric losses in the field of low frequencies (10^{6} Hz) and their growth in the range of high frequencies ($10^{10}...10^{12}$ Hz). Growth of losses in the terahertz area had a fundamental character and, obviously, was caused by the low-frequency wing of the phonon spectrum of the introduced compounds.

The materials behaved as the composites of a ceramic type with concentration of the conducting filler a little above the percolation threshold. The high-frequency properties of the samples were close to each other. The fact of small percolation was confirmed by a low level of the low-frequency conductivity, and hence, of a direct current conductivity. Judging by the spectra of the frequency dependence of conductivity and the parameters of dielectric permeability, the samples belonged to the materials, which passed the percolation threshold for the introduced components, which was also proved by the data of the X-ray phase analysis.

In the range of 1 MHz...3 GHz the dielectric characteristics of the nanocomposite samples were studied, the intersphere cavities of which were filled with $GdVO_4$ and $DyVO_4$, synthesized at 1200 °C (fig. 10, *a*, *b*). The measurements of the samples obtained with different temperatures of synthesis demonstrated that there was an influence on the measured parameters of concentration of the crystalline phase in the composition of the synthesized REE vanadates.

Conclusion

Samples of the opal matrixes were obtained (3D lattice packings of nanospheres of X-ray amorphous SiO₂ with diameters d = 250...280 nm) with volume >2 cm³, with the volumes of the monodomain areas up to 0,1 mm³ and filling (30...40 % of the volume of cavities) of the interspherical cavities with the crystalline particles of REE vanadates (DyVO₄, GdVO₄, LaVO₄, NdVO₄, PrVO₄, YVO₄ and YbVO₄). The composition and structure of the received nanocomposites were investigated by menas of X-ray diffractometry, CD spectroscopy and energy dispersive spectrometry. The phase composition and structure of the phases of the synthesized materials depended on the composition, concentration of the impregnating solutions and heat treatment conditions.

For the received samples measurements were done of such characteristics as the real and imaginary components of the dielectric permeability, tangent of the losses of the dielectric permeability, conductivity in the range of 1 MHz...110 GHz; coefficients of transmission and reflexion of the electromagnetic waves of the microwave range in the magnetic fields. Studying of the structural specific features, composition and dielectric properties of the composite materials developed on the basis of the opal matrixes, the interspherical cavities of which were filled with REE vanadates, allowed us to obtain the data, necessary for application of such noncrystalline spatially inhomogeneous materials with modulation (dispersion) of the electric and dielectric parameters in the nanoband.

The work was done with a partial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant 15-07-00529).

References

1. Samoylovich M. I., Bovtun V., Rinkevich A. B., Belyanin A. F., Kleseheva S. M., Kempa M., Nuzhnyiy D. Prostranstvenno-neodnorodnyie materialyi na osnove reshetchatyih upakovok nanosfer SiO₂, *Inzhenernaya fizika*, 2010, no. 6, pp. 29–38.

2. Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Klescheva S. M. Fazovyie prevrascheniya kremnezema v mezhsfericheskih nanopolostyah opalovyih matrits, *Rossiyskiy himicheskiy zhurnal*, 2012, vol. LVI, no. 3–4, pp. 155–162.

3. Saryehev A. K., Shalaev V. M. *Electrodynamics of metamaterials*. World Scientific and Imperial College Press, 2007, 200 p.

4. Kong J. A. Electromagnetic wave interaction_with stratified negative isotropic media, *Progress in Electromagnetics Research, PIER*, 2002, vol. 35, pp. 1–52.

5. Rinkevich A. B., Burhanov A. M., Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Kleseheva S. M., Kuznetsov E. A. 3D-nanokompozitnyie metallodielektricheskie materialyi na osnove opalovyih matrits, *Rossiyskiy himicheskiy zhurnal*, 2012, vol. LVI, no. 1–2, pp. 26–35.

6. Samoylovich M. I., Rinkevich A. B., Bovtun V., Belyanin A. F., Nuzhnyiy D., Kempa M., Klescheva S. M., Savinov M. Opticheskie i dielektricheskie svoystva opalovyih matrits s zapolneniem mezhsfericheskih nanopolostey evlitinom $(Bi_4(SiO_4)_3)$, *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*, 2013, no. 11, pp. 19–26.

7. Samoylovich M. I., Bovtun V., Belyanin A. F., Nuzhnyiy D., Kempa M., Klescheva S. M., Savinov M. Dielektricheskie svoystva opalovyih matrits s zapolneniem mezhsfericheskih nanopolostey oksidom tsinka, *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*, 2014, no. 7, pp. 3–9.

8. Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Bagdasaryan A. S., Rinkevieh A. B., Bagdasaryan S. A., Bovtun V., Kempa M., Nuzhnyiy D., Savinov M. Stroenie i fizicheskie svoystva nanokompozitov: opalovyie matritsyi — manganityi redkozemelnyih elementov, *Naukoemkie tehnologii*, 2015, vol. 16, no. 7, pp. 75–84.

9. Samoylovich M. I., Bovtun V., Belyanin A. F., Nuzhnyiy D., Kempa M., Savinov M., Kleseheva S. M. Opticheskie i dielektricheskie svoystva opalovyih matrits s zapolneniem mezhsfericheskih nanopolostey shpinelyami, *Nanoinzheneriya*, 2013, no. 9, pp. 22–30.

10. Adamski A., Jakubus P., Sojka Z. Synthesis of nano structured tetragonal ZrO₂ of enhanced thermal stability, *Nukleonika*, 2006, vol. 51, Supplement 1, pp. 27–33.

11. Rinkevich A. B., Ustinov V. V., Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Klescheva S. M., Kuznetsov E. A. Nanokompozityi na osnove opalovyih matrits s 3D-strukturoy, obrazovannoy magnitnyimi nanochastitsami, *Tehnologiya i konstruirovanie v elektronnoy apparature*, 2008, no. 4, pp. 55–63.

12. Rinkevich A. B., Perov D. V., Samoylovich M. I., Belyanin A. F., Paschenko P. V., Timofeev M. A. Opalovyie matritsyi so sloistoy strukturoy Co/Ir i 3D-nanokompozityi opalovaya matritsa — soedineniya Co, *Inzhenernaya fizika*, 2009, no. 10, pp. 18–24.

13. Samoylovich M. I., Rinkevich A. B., Bovtun V., Belyanin A. F., Nuzhnyiy D., Kempa M., Klescheva S. M. SVChharakteristiki, mikrovolnovaya provodimost i dielektricheskie svoystva nanokompozitov na osnove opalovyih matrits s zapolneniem mezhsfericheskih nanopolostey metallami, *Nanoinzheneriya*, 2012, no. 3, pp. 22–30.

14. **Belov N. V.** Struktura ionnyih kristallov i metallicheskih faz, Moscow, Izd. AN SSSR, 1947. 237 p.

15. Joannopoulos J. D. Self-assembly lights up, *Nature*, 2001, vol. 414. P. 257–258.

16. Miguez H., Blanco A., Lopez C., Meseguer F., Yates H. M., Pemble M. E., Lopez-Tejeira F., Garcia-Vidal F. J., Sanchez-Dehesa J. Face centered cubic photonic bandgap materials based on opal-semiconductor composites, *Journal of lightwave technology*, 1999, vol. 17, no. 11, pp. 1975–1981.

17. Lu G., Li C., Wang W., Wang Z., Xia H., Zhao P. Raman investigation of lattice vibration modes and thermal conductivity of Nd-doped zircon-type laser crystals, *Materials science and engineering.* B 98, 2003, pp. 156–160.

Элементы MHCT *M*icro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 534.2; 535.4

В. В. Чесноков, д-р техн. наук, проф., профессор-консультант кафедры физики, e-mail: garlic@ngs.ru,

Д. В. Чесноков, канд. техн. наук, доц., зав. каф., e-mail: d.v.chesnokov@ssga.ru,

В. А. Райхерт, вед. инженер, e-mail: vreichert@yandex.ru,

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск

АКУСТООПТИЧЕСКИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА НА ИЗГИБНЫХ УПРУГИХ ВОЛНАХ

Поступила в редакцию 03.09.2015

Представлены результаты исследования возбуждения, распространения и взаимодействия с оптическим излучением изгибных упругих волн с частотой 640 кГц в мембранных тонкопленочных структурах толщиной порядка микрометра. Показано, что использование таких волн для обработки информации в устройствах типа МОЭМС позволяет, в сравнении с использованием поверхностных волн, уменьшить массогабаритные характеристики и существенно снизить потребление устройств.

Ключевые слова: тонкопленочные мембраны, волноводы, акустические волны, возбуждение изгибных волн, дифракция света

Широко распространены акустооптические устройства обработки сигналов, основанные на взаимодействии света с поверхностными акустическими волнами (ПАВ) [1—4]. Энергия упругой волны в ПАВ сосредоточена в тонком — порядка длины упругой волны — приповерхностном слое кристаллической подложки, что позволяет создавать компактные устройства. Дальнейшую миниатюризацию устройств на ПАВ ограничивает значительная длина упругой волны.

Существенное уменьшение длины упругих волн возможно при их возбуждении в тонкопленочных мембранах и тонкопленочных волноводах, закрепляемых концами над поверхностью подложки. В волноводах возможно возбуждение как поперечных видов колебаний (изгибных, волн Релея и др.), так и крутильных. В случае изгибных и крутильных колебаний фазовая скорость упругой волны в мембранном волноводе может быть на порядки меньше, чем у поверхностной в монолитной подложке, что обеспечивает значение длины волны в мембране на порядки меньше, чем значение длины поверхностной волны в подложке, при одинаковых частотах колебаний в волне.

Теория распространения упругих волн в тонких пластинках описана в работе [5]. В работе [6] приведено решение задачи о поперечных колебаниях прямоугольной пластинки со свободными краями, в работе [7] исследованы стоячие волны в упругой клиновидной пластине, в работе [8] проанализирована связь между формированием частотных полос пропускания и запирания с числом препятствий в упруго-подпертом одномерном волноводе с системой точечных препятствий.

На основе крутильных колебаний в пленочных волноводах созданы дефлекторы и модуляторы света [9—11]. Упругая волна в тонкопленочном волноводе может иметь объемный характер, ее фазовая скорость определяется как собственной жесткостью волновода, так и его механическим натяжением. Длину Λ изгибной волны в первом случае определяют с помощью следующей формулы [5]:

$$\omega = k^2 \sqrt{\frac{h^2 E_{\rm IO}}{12\rho(1-\sigma^2)}},\tag{1}$$

где ρ — плотность вещества пластинки; ω — круговая частота колебаний в волне; h — толщина мембраны; $E_{\rm IO}$ — модуль Юнга; σ — коэффициент Пуассона; $k = 2\pi/\Lambda$ — волновое число.

В таблице приведены вычисленные по данной формуле значения длины изгибной волны Λ для упругих волноводов из различных материалов.

Приведенные в таблице значения длин волн в мембранах меньше, чем в случае ПАВ на таких же частотах, более чем на порядок.

Акустическая мощность, переносимая упругой гармонической изгибной волной, в полосковом волноводе с сечением $b \times h$ определяется выражением

$$P_{\mu_3} = \rho A_0^2 f^2 v b h = 20 \cdot 10^3 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{14} \times 100 \cdot 0.01 \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Bt/cm},$$

— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 2, 2016 —

где ρ — плотность волновода; A_0 и f — амплитуда и частота колебаний в упругой волне; v — скорость волны; b — ширина полоски волновода. Подставляя в формулу значение параметров из нижней строки таблицы (волновод из рения) в виде полоски шириной b = 100 мкм, при $A_0 = 0.05$ мкм, f = 100 МГц, получим $P_{\rm H3} = 140$ мкВт. Полученное значение меньше, чем акустическая мощность в устройствах на ПАВах, на три порядка.

В настоящей работе исследовали дифракционную эффективность мембран и упругих волноводов с возбужденными в них бегущими изгибными волнами при освещении светом в видимом и ИКдиапазонах на предмет использования устройств при оптоакустической обработке сигналов.

Механизм оптоакустического взаимодействия света с бегущей изгибной волной аналогичен дифракции света на фазовой решетке. В отраженном свете возникает несколько дифракционных максимумов, угловое положение которых определяется выражением

$$\sin\theta_m = \sin\theta_0 + m\lambda_0/\Lambda, \tag{2}$$

где θ_0 — угол падения излучения на фазовую решетку; θ_m — угол дифракции *m*-го порядка; λ_0 — длина волны света. Индекс ψ фазовой модуляции фазовой решетки отраженного света в случае синусоидального рельефа равен

$$\psi = (4\pi\delta_0/\lambda_0)\cos\theta_0,\tag{3}$$

где δ_0 — амплитуда изгибной волны. В случае дифракции на изгибной волне относительную интенсивность дифракционных максимумов в соответствии с теорией Рамана—Ната определяют в при-

Расчетная длина изгибной волны в мембранных упруги
волноводах из различных материалов

The calculated length of the flexural wave in the elastic membrane waveguides of different materials

Тип волны	F		I.		Λ,	μm
и материал Type of wave and material	^ь ю, Ра	kg/m ³	<i>n</i> , μm	∂, m/s	<i>f</i> = 10 MHz	f= 100 MHz
Поверхностная волна в под- ложке LiNbO ₃ Surface wave in the substrate LiNbO ₂				3500	350	35
Мембранная волна, полиимид Membrane wave, polvimide	5•10 ⁹	1,2·10 ³	1,5	240	24	
Мембранная волна, стекло <i>Membrane wave,</i> glass	5 • 10 ¹⁰	2,3 · 10 ³	0,5	200	20	
Мембранная волна, рений (Re) <i>Membrane wave,</i>	3·10 ¹¹	$21 \cdot 10^3$	0,3 0,3 0,1 0,1	140 44,3 82 26	14 8,2	4,43 2,6
rhenium (Re)						

ближении малой эффективности дифракции выражением [1, 4]

$$\frac{I_m}{I_0} \approx \frac{1}{m!} \left(\frac{\Psi}{2}\right)^{2m}.$$
(4)

Здесь I_m/I_0 — отношение интенсивности дифрагировавшей волны с порядком *m* к интенсивности падающей волны. В предварительных экспериментах изгибные волны возбуждались в волноводах, закрепленных концами над поверхностью подложки, которую приводили в колебательное движение поперек плоскости волноводов (рис. 1) пьезоэлектрическим преобразователем. Мембрана волновода изготовлена из полиимидной пленки, металлизированной напыленным зеркальным слоем алюминия. При синхронном колебательном движении концов волновода по его длине должно укладываться целое число полуволн изгибной стоячей волны.

На рис. 1, *б* показана схема возбуждения в круглой мембране, закрепленной по периметру, радиальной изгибной упругой волны, бегущей от краев к центру мембраны.

Фотография структуры макетного образца с тонкопленочными полосковыми волноводами, закрепленными над стеклянной подложкой, показана на рис. 2.

Полоски волноводов выполнены из полиимида толщиной 1,5 мкм, ширина полосок 100 мкм, длина 8 мм; массив полосок имеет оптическую апертуру 8×5 мм.

Структурная схема испытательного стенда представлена на рис. 3.

На массив волноводов, закрепленный на столике 3, по направлению вдоль полосок под некоторым углом к их плоскости направлялось излучение твердотельного непрерывного лазера 2; дифракционная картина формировалась объективом на матричном фотоприемнике 5 телевизионной камеры и наблюдалась на экране ноутбука 6. Подложка с массивом волноводов приводилась в колебательное движение по нормали к поверхности волноводов, частоту колебаний подбирали по максимуму дифракционной активности возбуждаемых упругих волн, максимальная частота была ограничена массой подложки и механических держателей подложки. Фотография дифракционной картины приведена на рис. 4. На облучаемом образце рельеф изгибных волн расположен поперек полосок, и вертикальные полосы на снимке являются дифракционными максимумами; их длина является следствием рассеяния падающего излучения на поверхности микроволноводов, которые в поперечном сечении слегка прогнуты.

Дифракционная картина позволяет вычислить период фазовой решетки на поверхности волноводов; при возбуждении колебаний на частоте 640 кГц



Рис. 1. Тонкопленочные полосковые волноводы на подложке (*a*) и мембранный волновод, закрепленный на опорном кольце (*b*): 1 - подложка; 2 - столбики; 3 - тонкопленочный волновод упругих волн; 4 - опорное кольцо Fig. 1. Thin film plane waveguide on a substrate (*a*), membrane waveguide on a support ring (*b*): 1 - substrate; 2 - columns; 3 - thin film waveguide of elastic waves; 4 - support ring



Рис. 2. Микрофотография массива полосковых тонкопленочных микроволноводов упругих волн (вертикальные полосы — волноводы шириной каждый 100 мкм, разделенные узкими зазорами)

Fig. 2. Micrograph of an array of the thin-film strip microwaveguides of the elastic waves (vertical stripes — waveguides with the width of 100 μ m, separated by the narrow gaps)



Рис. 3. Структурная схема стенда для исследования дифракции света на изгибных волнах (1 — генератор меандра с частотой $f_0 = 640 \text{ к}\Gamma \text{ II}; 2$ — непрерывный лазер с длиной волны излучения 0,532 мкм; 3 — макетный образец матрицы полосковых волноводов; 4 — объектив; 5 — телевизионная камера; 6 — ноутбук) Fig. 3. Block diagram of the stand for study of the diffraction on the bending light waves (1 — meander generator with a frequency of $f_0 = 640 \text{ kHz}; 2$ — continuous laser with the wavelength of 0,532 µm; 3 — model sample of the matrix of strip waveguides; 4 — lens; 5 — TV camera, 6 — notebook)

длина изгибной волны в тонкопленочном волноводе $\Lambda = 107$ мкм, что возможно, если фазовая скорость изгибной волны $v_{\phi} = \Lambda \cdot f_0$ равна 68,5 м/с.

Амплитуда изгибной волны определяется амплитудой Δl колебательного движения подложки; частоту возбуждения подбирали экспериментально по максимуму эффекта дифракции, она обусловлена механическим резонансом в колебательной системе подложка — пьезопреобразователь изготовленного макета. Амплитуду изгибной волны определяли по формуле

$$\delta_0 = Q\Delta l = Qd_{33}U_0,\tag{5}$$

где Δl — деформация по толщине пьезоэлемента; Q — механическая добротность колебательной системы; d_{33} — пьезомодуль материала пьезоэлемента; U_0 — амплитуда переменного напряжения.

Если использовать для пьезоэлемента пьезокерамику ПКБ—590 ($d_{33} = 500 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н), то при $U_0 = 18$ В получим $\Delta l = 4,5$ нм. Принимая оце-



Рис. 4. Фотография дифракционной картины в отраженном от рельефа изгибных волн излучении; волны возбуждены в полосковых тонкопленочных мембранных волноводах, показанных на рис. 2

Fig. 4. The diffraction pattern in the radiation reflected from the relief bending waves; the waves are excited in the strip thin-film membrane waveguides (fig. 2)

ночное значение добротности Q = 10...20, имеем $\delta_0 = 45...90$ нм. Соответствующая этой амплитуде изгибных волн эффективность дифракции в первом порядке (m = 1) на длине волны 1 мкм, определенная по формуле (4), равна 0,04...0,16. Видность дифракционной картины на рис. 4 качественно подтверждает вычисленное значение эффективности дифракции.

Выводы

Эксперименты подтвердили факт возбуждения изгибных упругих волн в структуре из самоподдерживающихся мембранных полосок, которые являлись акустическими полосковыми волноводами, определена фазовая скорость упругой волны в волноводах. Пьезовозбуждение колебаний на частоте 640 кГц обеспечило значение амплитуды волн, достаточное для дифракции на них отраженного света. Показано, что изгибные волны в мембранных волноводах имеют фазовые скорости, длины упругих волн существенно меньшие, чем устройства на поверхностных акустических волнах на таких же частотах, и акустическую мощность при сравнимой с устройствами на ПАВах дифракционной активности, меньшую на три порядка величины. Результаты имеют предварительный характер, исследования продолжаются в направлении изучения упругих волн на частотах порядка десятков мегагерц в акустических волноводных структурах из мембран толщиной до 100 нм.

Результаты частично были получены в рамках выполнения Государственного Задания № 3.1996.2014/К Минобрнауки России.

Список литературы

1. **Каринский С. С.** Устройства обработки сигналов на ультразвуковых поверхностных волнах. М.: Сов. радио, 1975. 176 с.

2. **Поверхностные** акустические волны / Под ред. А. Олинера. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 390 с.

3. Дьелесан Э., Руайе Э. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов / Под ред. В. В. Леманова. Пер. с франц. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1982. 424 с.

4. **Яковкин И. Б., Петров Д. В.** Дифракция света на акустических поверхностных волнах. Новосибирск: Наука, 1979. 184 с.

5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 248 с.

6. Папков С. О. Колебания прямоугольной ортотропной пластины со свободными краями: анализ и решение бесконечной системы // Акустический журнал. 2015. Т. 61, № 2. С. 152—160.

7. **Толипов Х. Б.** Стоячие волны в упругой клиновидной пластине // Акустический журнал. 2013. Т. 59, вып. 4. С. 502—507.

8. Глушков Е. В., Глушкова Н. В., Вауэр Й. Формирование частотных полос пропускания и запирания в упругом волноводе с системой препятствий // Акустический журнал. 2011. Т. 57, вып. 3. С. 291—302.

9. Чесноков В. В. Микромеханический модулятор света // Изв. вузов СССР. Приборостроение. 1990. № 6. С. 82.

10. **Чесноков Д. В.** Микромеханический дефлектор световых потоков // Оптический журнал. 2007. № 4. С. 51–54.

11. **Корнеев В. С.** Разработка и исследование оптических магнитоуправляемых микромеханических устройств // Автореферат дис. канд. техн. наук, Новосибирск: СГГА. 2010. 28 с.

V. V. Chesnokov, D. Sc., Professor-consultant, Department of Physics, garlic@ngs.ru,

D. V. Chesnokov, Ph. D., Associate Professor, Head of Department, d.v.chesnokov@ssga.ru,

V. A. Reichert, Leading Engineer, vreichert@yandex.ru,

Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk

Acoustooptical Thin Film Devices on Bending Elastic Waves

The paper presents the results of a study of the excitation, propagation and interaction with optical radiation of the bending elastic waves with frequency of 640 kHz in the thin-film membrane structures with thickness of about a micrometer. It demonstrates that the use of such waves for processing of information in the devices of MOEMS type, compared with the use of the surface waves, allows us to reduce the weight and size characteristics, and the power consumption.

Keywords: thin-film membranes, waveguides, acoustic waves, excitation of bending waves, light diffraction

The acoustooptical devices on interaction of light with the surface acoustic waves (SAW) are widely distributed [1-4]. The energy of the elastic wave is concentrated in a thin (about the length of the elastic wave) near-surface layer of the crystalline substrate, allowing you to create a compact device. Miniaturization of the devices based on SAW is limited by the length of the elastic wave.

A significant decrease in the length of the elastic waves is possible when they are excited in the thin-film membranes and waveguides, secured with the ends over the substrate's surface. The transverse oscillations (bending, Rayleigh waves, etc.) and torsion oscillations (bending, Rayleigh waves, etc.) and torsion oscillations can be excited in the waveguides. In the case of bending and torsional oscillations, the phase velocity of the elastic wave in the membrane waveguide can be by several orders of magnitude less than that of a surface in a monolithic substrate, providing a wavelength in the membrane by a number orders of magnitude less than the length of the surface wave in the substrate at the same frequency of oscillations in the wave. The theory of elastic waves propagation in the thin plates is described in [5]. In [6], a solution of the problem of transverse oscillations of a rectangular plate with free edges is given. In [7], the standing waves in an elastic wedge plate is studied. In [8], the relationship between the formation of the frequency bandwidths and locking with a number of obstacles in elastic-supported dimensional waveguide with a system of point obstacles is examined.

The light modulators and deflectors [9-11] were created on the basis of torsional oscillation in the film waveguides. The elastic wave in a thin-film waveguide can have a volumetric character, its phase velocity is determined by the intrinsic stiffness of the waveguide and its mechanical tension. The length Λ of the flexural wave in the first case is determined by the following formula [5]:

$$\omega = k^2 \sqrt{\frac{h^2 E_{\rm IO}}{12\rho(1-\sigma^2)}},$$
 (1)

where ρ — density of the material of the plate; ω — circular frequency of oscillations in the wave; h — thickness of the membrane; E_{IO} — Young's modulus; σ — Poisson's ratio, $k = 2\pi/\Lambda$ — the wave number.

The table shows the lengths of the flexural wave Λ calculated according to this formula for elastic waveguides of different materials.

The given wavelengths in the membranes are less than in the case of surfactant at the same frequencies, more than an order.

The acoustic power carried by the elastic harmonic bending wave in the plane waveguide with a cross section $b \times h$ is given by:

$$P_{\mu_3} = \rho A_0^2 f^2 v b h = 20 \cdot 10^3 \cdot 10^{-14} \cdot 100 \cdot 0.01 \cdot 10^{-7} =$$

= 2 \cdot 10^{-3} W/cm,

where ρ — density of the waveguide; A_0 and f — amplitude and frequency of oscillations in an elastic wave, v — wave velocity; b — width of the plane waveguide. Substituting the parameters from the bottom row of the table into the formula (waveguide of rhenium) in the form of a strip with the width $b = 100 \mu m$, at A_0 — $0,05 \mu m, f = 100 \text{ MHz}$ we obtain $P_{\text{H3}} = 140 \mu$ W, which is less than the acoustic power in SAW devices by three order.

The paper examined the diffraction efficiency of the membranes and the elastic waveguides with excited in them running flexural waves when illuminated with light in the visible and IR — bands for the use in devices of the optoacoustic signal processing. The mechanism of interaction of light with a traveling flexural wave is similar to diffraction of light on the phase lattice. In the reflected light, several diffraction peaks occur, the angular position of which is determined by the expression:

$$\sin\theta_m = \sin\theta_0 + m\lambda_0/\Lambda, \qquad (2)$$

where θ_0 — the angle of incidence of radiation on the phase lattice; θ_m — the diffraction angle of *m*-th order; λ_0 — the wavelength of light. The index ψ of the phase modulation of the phase lattice of the reflected light in the case of a sinusoidal relief is equal to:

$$\psi = (4\pi\delta_0/\lambda_0)\cos\theta_0,\tag{3}$$

where δ_0 — the amplitude of the bending wave. In the case of diffraction on the bending wave, the relative intensity of the diffraction peaks in accordance with the Raman—Nath theory is determined in the approximation of low diffraction efficiency by the expression [1, 4]:

$$\frac{I_m}{I_0} \approx \frac{1}{m!} \left(\frac{\Psi}{2}\right)^{2m}.$$
 (4)

Here I_m/I_0 — the ratio of the intensity of the diffracted wave with the *m* to order of the intensity of the incident wave. In the preliminary experiments, the bending waves were excited in the waveguide, fixed by the ends above the surface of the substrate, which was lead to the oscillate condition across the plane of the waveguides (fig. 1) by the piezoelectric transducer. The membrane of a waveguide is made of a polyimide film, metallized by the sputtered aluminum reflective layer. The synchronous oscillation motion of the ends of the waveguide along its length must fit an integer number of half-waves of the bending standing wave.

Fig. 1, *b* shows incitation scheme circuit in a circular membrane, fixed around the perimeter of the radial elastic bending wave traveling from the edges toward the center of the membrane.

Photo of the model sample with the thin-film strip waveguides, fixed on a glass substrate, is shown in fig. 2.

The strips are made of polyimide waveguides with the thickness of 1,5 μ m, width of 100 μ m length of 8 mm; the array of strips has an optical aperture of 8×5 mm. The block diagram of the test rig is shown in fig. 3.

The radiation of the solid-state continuous laser 2was directed on an array of the waveguides, fitted on the table 3 in the direction along the strips at an angle to the plane of them; the diffraction pattern was formed by the lens on an matric photodetector 5 on a television camera and was viewed on the laptop's screen 6. The substrate with an array of waveguides was driven to oscillate motion normally to the surface of the waveguides; the oscillation frequency was adjusted to the maximum of the diffraction activity of the excited elastic waves, the maximum frequency was limited by the mass of the substrate and the mechanical holders of the substrate. The diffraction pattern is shown in fig. 4. On the irradiated sample the topography of the bending waves is situated across the strips and the vertical lines in the picture are the diffraction peaks; their length is a consequence of the scattering of incident radiation on the surface of the microwaveguides, which in cross section are slightly arched.

The diffraction pattern allows us to calculate the period of the phase lattice on the surface of the waveguides; when the oscillations are excited at a frequency of 640 kHz, the length of the bending wave in the thin film waveguide is $\Lambda = 107 \ \mu\text{m}$, which is possible if the phase velocity of the flexural wave $v_{\Phi} = \Lambda \cdot f_0$ is 68,5 m/s. The amplitude of the wave is determined by the am-

The amplitude of the wave is determined by the amplitude Δl of the oscillating motion of the substrate; the excitation frequency is selected experimentally by the maximum of the diffraction effect, it is caused by the mechanical resonance in the oscillatory system "substrate — piezoelectric transducer" of the made prototype. The amplitude of the flexural wave was determined by the formula:

$$\delta_0 = Q\Delta l = Qd_{33}U_0,\tag{5}$$

where Δl — deformation by the thickness of the piezoelectric element; Q — mechanical quality factor of the oscillatory system; U_0 — the amplitude of the AC voltage; d_{33} — piezoelectric modulus of the piezoelectric material. If you use piezoceramic PKB-590 ($d_{33} = 500 \times 10^{-12}$ C/N), at $U_0 = 18$ V we obtain v = 4.5 nm. Taking into account the estimated *Q*-value factor of Q = 10...20, we have $\delta_0 = 45...90$ nm.

The diffraction efficiency corresponding to this amplitude of the bending waves in the first order (m = 1) at a wavelength of 1 µm, determined by the formula (4) is equal to 0,04...0,16. The diffraction pattern (fig. 4) is qualitatively confirms the calculated value of the diffraction efficiency.

Conclusions

The experiments have confirmed the excitation of the bending elastic waves in the structure of the selfsupported membrane strips which are the acoustic strip waveguides. The phase velocity of the elastic waves in the waveguides was obtained. The excitation of the oscillations at the frequency of 640 kHz provided the amplitude of the waves, sufficient for diffraction of the reflected light on them. The bending waves in the membrane waveguides have the phase velocities, which elastic wave length are substantially smaller than the SAW devices on the same frequencies, and the acoustic power at a diffraction activity comparable with the SAW devices, which is less by three orders of magnitude. The results have the preliminary character. The study of the elastic waves at frequencies of the order of tens of megahertz on the acoustic waveguide structures of the membranes with the thickness of 100 nm continues.

The results were partially obtained in the framework of the State Task N_{O} 3.1996.2014/K of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

References

1. Karinskij S. S. Ustrojstva obrabotki signalov na ul'trazvukovyh poverhnostnyh volnah. Moscow, Sovetskoe radio, 1975, 176 p. (in Russian).

2. Poverhnostnye akusticheskie volny, Ed. A. Olinera, Per. s angl., Moscow, Mir 1981, 390 p.

3. **D'elesan Je., Ruaje Je.** Uprugie volny v tverdyh telah. Primenenie dlja obrabotki signalov. Ed. V. V. Lemanova. Per. s franc. Moscow, Nauka, Gl. red. fiz.-mat. lit., 1982, 424 p. (in Russian).

4. **Jakovkin I. B., Petrov D. V.** *Difrakcija sveta na akusticheskih poverhnostnyh volnah*, Novosibirsk, Nauka, 1979, 184 p. (in Russian).

5. Landau L. D., Lifshic E. M. Teorija uprugosti, Moscow, Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., 1987, 248 p. (in Russian).

6. **Papkov S. O.** Kolebanija prjamougol'noj ortotropnoj plastiny so svobodnymi krajami: analiz i reshenie beskonechnoj sistemy, *Akusticheskij zhurnal*, 2015, vol. 61, no. 2, pp. 152–160 (in Russian).

7. **Tolipov H. B.** Stojachie volny v uprugoj klinovidnoj plastine. *Akusticheskij zhurnal*, 2013, vol. 59, is. 4, pp. 502–507 (in Russian).

8. **Glushkov E. V., Glushkova N. V., Vaujer J.** Formirovanie chastotnyh polos propuskanija i zapiranija v uprugom volnovode s sistemoj prepjatstvij, *Akusticheskij zhurnal*, 2011, vol. 57, is. 3, pp. 291–302 (in Russian).

9. Chesnokov V. V. Mikromehanicheskij moduljator sveta, *Izv. vuzov SSSR. Priborostroenie*, 1990, no. 6, pp. 82 (in Russian).

10. **Chesnokov D. V.** Mikromehanicheskij deflektor svetovyh potokov, *Opticheskij zhurnal*, 2007, no. 4, pp. 51–54 (in Russian).

11. **Korneev V. S.** *Razrabotka i issledovanie opticheskih magnitoupravljaemyh mikromehanicheskih ustrojstv*, Avtoreferat dissertacii, Novosibirsk, SGGA, 2010, 28 p. (in Russian).

УДК.621.3.049.78

Н. М. Парфенов, канд. техн. наук, доц., e-mail: pnm336@mai.ru, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МЭМС-АКСЕЛЕРОМЕТРОВ

Поступила в редакцию 09.09.2015

Создание микроэлектромеханических систем (МЭМС) позволило изготовить много разнообразных надежных и недорогих датчиков линейного ускорения, которые востребованы практически во всех отраслях производства и на потребительском рынке. По мере совершенствования технологий производства, повышения качества и характеристик МЭМС-устройств изделия стали все более широко применяться в оборонной, авиационно-космической, энергетической и других высокотехнологичных отраслях. Несмотря на большое разнообразие конструкций и технологий изготовления сенсоров наибольший интерес как у отечественных, так и зарубежных производителей представляют емкостные акселерометры благодаря более высокой точности и надежности.

Ключевые слова: МЭМС-технологии, датчики линейного ускорения, конструкции датчиков

Введение

Разработка и производство интегральных МЭМС-датчиков линейного ускорения в отечественной и зарубежной промышленности ведется сравнительно давно. Практическое применение МЭМС-устройств осуществлялось преимущественно в бытовой технике (ноутбуки, автомобили и т. д.). Применение микроэлектромеханических изделий в навигационных системах авиационной и космической технике является сравнительно дорогой и сложной задачей. Это связано с жесткими требованиями при эксплуатации, защите от агрес-





Рис. 1. Датчик MS8000 [1] *Fig. 1. MS8000 sensor [1]*

Рис. 2. Чувствительный элемент емкостного акселерометра [2] *Fig. 2. Sensitive element of the capacitive accelerometer [2]*

сивных сред и высокими требованиями к точности и надежности.

Широкое распространение получили акселерометры, основанные на емкостном методе преобразования перемещения, как более точном и надежном. Акселерометры могут измерять ускорение или вибрацию в одном или одновременно в двух и трех направлениях и в зависимости от выбранного интерфейса сигнал преобразуется в аналоговый или цифровой. Кроме того, акселерометры имеют функцию самотестирования [1].

Анализ интегральных МЭМС-акселерометров

В настоящей работе рассмотрены основные достижения в создании новых интегральных акселерометров линейного ускорения как передовыми зарубежными фирмами, так и отечественными производителями.

Известная в мире швейцарская компания Colibrys производит высокоточные МЭМС-акселерометры. Эти устройства предназначены для измерения параметров буровых скважин в нефтегазовой промышленности, для авиационно-космической техники и сейсмических измерений. Весьма широк диапазон различных конструкций акселерометров для измерения линейных ускорений, ударов, вибрации и наклона.

Конструктивно датчики представляют собой законченное устройство с емкостным чувствительным элементом (ЧЭ), состоящим из двух емкостей с общей обкладкой, расположенной между двумя пластинами. Центральная обкладка обеспечивает упругий подвес инерционной массы, которая является также электродом датчика. Две остальные пластины конденсатора остаются неподвижными. При отклонении вдоль оси, перпендикулярной к обкладкам конденсатора, средняя обкладка отклоняется в сторону, противоположную движению. В результате емкость одного из конденсаторов увеличивается, а другого уменьшается. С помощью емкости 2×35 пФ ЧЭ может передать сигнал, необходимый для электронного блока. В электронном блоке имеется защита от снижения напряжения. Акселерометр может работать в диапазоне температур от -55 до +125 °C и способен выдерживать удар до 6000 g [1].

На рис. 1 показан датчик MS8000, изготовленный компанией Colibrys.

По параметрам, близким к параметрам компании Colibrys, производит датчики линейного ускорения американская компания **Silicon Designs**. Отличительной особенностью устройств является выход сигнала как аналогового, так и цифрового. Компания производит также трехосевые акселерометры [1].

Лидирующее положение в производстве МЭМСдатчиков движения для портативной и бытовой электроники, охранных автомобильных навигационных систем занимает компания STMicroelectronics. Выпускаемые акселерометры используются для измерения углов наклона, сил инерции, ударных нагрузок, вибрации. Высокая технологичность и повторяемость, высокая функциональность датчиков достигаются четко отработанными и управляемыми едиными технологическими процессами, возможностью изготовления датчиков (ЧЭ и электронных блоков) в одном устройстве (рис. 2). Компания выпускает датчики на базе 200-миллиметровых кремниевых пластин, что дает возможность снизить себестоимость по сравнению с фирмамиконкурентами. Успешное развитие получила технология производства МЭМС на базе поликристаллического кремния [2].

Среди признанных лидеров в области производства акселерометров следует отметить компанию **Freescale Semiconductor** с 30-летним успешным опытом работы в этой области [3]. Компания в настоящее время выпускает более 50 наименований датчиков линейного ускорения. Компанией разработаны и успешно эксплуатируются двух- и трехосевые емкостные акселерометры с расширенным диапазоном перемещения, в которых предусмотрена функция самотестирования. Судя по последним разработкам, она выпускает 10-, 12-, 14-разрядные





Fig. 3. General view of SE of a bridge type [3]



Рис. 4. Поперечный разрез ЧЭ кантилеверного типа [3] Fig. 4. Cross-section of SE of a cantilever type [3]

акселерометры с незначительным энергопотреблением. В целях использования сверхнизкого энергопотребления были разработаны устройства с шестью перепрограммируемыми режимами с частотой измерений в диапазоне 1,5...800 Гц и схемой управления, предусматривающей четыре режима. Это позволило проводить измерение сверхмалых ускорений. А встроенные в датчик функции цифровой обработки сигналов способствовали осуществлению измерения ударов, вибрации, движения, наклона [4].

На производстве пьезоэлектрических пленочных, пьезорезистивных акселерометров специализируется компания **Measurement Specialties**.

Конструкция ЧЭ состоит из двух видов датчиков: мостового и кантилеверного [5].

Обе конструкции имеют трехслойную кремниевую структуру. Различие конструкций состоит в чувствительном слое, который нанесен на монолитную подложку. Чувствительный слой мостовой конструкции состоит из кремниевой рамки, к которой с помощью микробалок крепится инерционная масса. На каждой микробалке располагается по два пьезорезистора. Для измерения характеристик пьезорезисторов используют мост Уитстона. На рис. 3 показан общий вид ЧЭ мостового типа [3].

Во второй конструкции сенсора инерционная масса крепится к кремниевой рамке с помощью кантилевера. На кантеливере расположен один пьезорезистор. Важнейшей особенностью акселерометров данной компании является функция самоконтроля. Это позволяет, во-первых, удостовериться в том, что акселерометр готов к работе и инерционная масса может выполнять перемещения, а, во-вторых, с помощью электростатической силы можно регулировать отклонения инерционной массы.

Практическое применение акселерометры компании находят в таких областях, в которых требуется постоянный контроль уровня вибрации и шума [6].

На рис. 4 приведен поперечный разрез ЧЭ кантилеверной конструкции пъезорезистивного акселерометра.

Фирма **Bosch** разработала на основе поверхностной микроэлектромеханической технологии емкостные МЭМС-устройства с увеличенной функциональностью. Для формирования подвижной части структуры акселерометра используют поликремниевые слои толщиной 10 мкм. Практическое применение получили акселерометры двух- и трехосевые с высокими рабочими характеристиками, увеличенной надежностью и малым энергопотреблением. На рис. 5 приведено расположение ЧЭ двух видов — в горизонтальной и вертикальной плоскостях [7].

Не менее успешно ведутся разработки и изготовление датчиков линейного ускорения отечественными производителями. Это **ОАО "Авангард", МИЭТ** и др. Сотрудниками МИЭТ успешно разработаны и изготовлены МЭМС-акселерометры, параметры которых приведены ниже.



Рис. 5. Конструкция ЧЭ акселерометров фирмы Bosch: a — горизонтальное расположение с боковым ускорением отклонения инерционной массы, подвешенной на пружинах; δ — вертикальное направление наклона инерционной массы, в сторону которого смещен центр тяжести подвижного крыла [4]

Fig. 5. Design of SE of accelerometers from Bosch Co.: a — horizontal arrangement with a lateral acceleration of deviation of the inertial mass, suspended on springs; b — vertical direction of inclination of the inertial mass, towards which the centre of gravity of the moveable wing is shifted [4]

Основные параметры акселерометров

Диапазон измерения, g	$\pm 0,2, \pm 1,2, \pm 5, \pm 10, \pm 50, \pm 100, \pm 200$
Нелинейность, %	До 0,5
Спектральная плотность мощности шума, g/Гц ^{1/2}	$10^{-5}10^{-3}$
Дрейф нулевого сигнала в диапазоне рабочих температур, g	0,0050,1 -40+85

На базе этих МЭМС-акселерометров созданы инклинометры с характеристиками, приведенными ниже [8].

Основные параметры инклинометров [9, 26]

Диапазон измерения, g	$\pm 5, \pm 10, \pm 90, \pm 180$
Нелинейность, %	Не более 1,0
Чувствительность, "	До 30
Диапазон рабочих температур, °С	$-40\pm 85, -35\pm 70$

В настоящее время сотрудниками предприятия НИИ физических измерений [9] были разработаны и поставляются заказчикам емкостные акселерометры. ЧЭ представляет собой микроконденсатор, у которого подвижная обкладка изготовлена методом анизотропного химического травления кремниевой пластины. Неподвижная обкладка выполнена путем напыления металла на стекло. Обе пластины соединены с помощью электростатической сварки. В процессе изготовления акселерометров были использованы достижения технологий объемной микромеханики и тонких пленок.

При эксплуатации датчиков был выявлен эффект прилипания подвижных пластин конденсатора к одной из неподвижной пластин. Оказалось, что проблема прилипания возникает при включении напряжения питания или после воздействия ускорения, превышающего диапазон измерений.

Инерциальные навигационные системы позволяют автономно определять местоположение и ориентацию подвижных объектов без внешних источников информации. Применение в таких системах высокотехнологичных датчиков, выполненных по МЭМС-технологиям, при общем повышении надежности обеспечивает снижение габаритных размеров и массы бортового навигационного оборудования, уменьшение затрат на его разработку и производство, а следовательно, и стоимости таких систем. Инерциальные датчики, изготовленные компаниями Sensonor и Colibrys, являются хорошим примером воплощения МЭМС-технологий в устройствах, способных работать в условиях с повышенными требованиями к характеристикам, с жесткими условиями на различных рынках, таких как энергетический, оборонный, авиакосмический, промышленный и приборостроительный.

Особенности конструкции и технологии изготовления датчиков линейного ускорения

Важнейшим направлением научно-технического прогресса являются разработка и производство микроэлектронных датчиков линейного ускорения на основе интеграции технологии микроэлектроники и микромеханики.

Для измерения параметров с помощью акселерометра используют следующие конструкции и технологии: пьезоэлектрические, тензометрические (пьезорезистивные), емкостные, тепловые, оптические, лазерные и др.

Рассмотрим наиболее применимые акселерометры — пьезоэлектрические, тензорезистивные, емкостные.

Известно, что одной из основных конструктивных деталей акселерометра является чувствительный элемент. В его состав входит инерционная масса, движение которой отстает от движения корпуса. И независимо от конструкции датчика ускорений его основная цель заключается в преобразовании перемещения этой массы относительно корпуса устройства в пропорциональный электрический сигнал. Поэтому другой составной частью акселерометров является детектор перемещений, способный измерять микроскопические амплитуды вибрационных колебаний или линейных ускорений.

Пьезоэлкетрические акселерометры (ПЭА). Это наиболее широко применяемые устройства по тестированию и измерениям силы давления, деформации, ускорения [4, 7].

Одним из основных элементов пьезоэлектрического акселерометра является диск, изготовленный из пьезоэлектрического материала на основе искусственно поляризованной ферроэлектрической керамики. Диск совмещен с инерционной массой. На каждой стороне диска расположено по одному электроду, с помощью которых осуществляется электрический контакт пьезоэлемента с электронным блоком. Под действием сил растяжения, сжатия или сдвига пьезоэлектрический материал генерирует на электродах электрический заряд, пропорциональный воздействующей силе.

Пьезоэлектрическому акселерометру не требуется источник питания, поскольку электрический сигнал появляется под действием воздействующих на пьезоэлемент сил, пропорциональных механическим колебаниям. Отсутствие контакта элементов конструкции с внешним объектом существенно повышает долговечность и надежность пьезоэлектрических акселерометров. На рис. 6 схематически показан принцип работы пьезоэлектрического сенсора.

Под воздействием давления грузика (инерционная масса) на пьезоэлемент появляется ток. Зная силу, с которой грузик давит на элемент, можно рассчитать ускорение.

ПЭА работают в широком диапазоне частот (от нескольких герц до 30 кГц) и имеют различную чувствительность, массу, размеры и форму. При наличии интегральных предусилителей в линию питания поступает выходной сигнал в виде модулированного напряжения. Такие акселеромет-



Puc. 6. Схема работы пьезоэлектрического акселерометра [6] Fig. 6. Circuit of operation of the piezoelectric accelerometer [6]

ры предназначены для измерения вибраций в малогабаритных структурах. Высокая выходная чувствительность, высокое отношение сигнал/шум и широкая полоса пропускания позволяют использовать их как устройства общего назначения, а также для измерения высокочастотных вибраций [11].

Несколько ограниченное применение имеют пленочные пьезоэлектрические датчики ускорения [12]. Они изготавливаются на основе многослойной пьезоэлектрической полимерной пленки. Многослойная пленка расположена на подложке из оксида алюминия, к которой присоединена инерционная масса, изготовленная из порошкового металла. В результате изменения скорости движения датчика и действия инерционных сил происходит деформация пленки. Вследствие пьезоэффекта возникает разность потенциалов на границах слоев пленки, зависящая от ускорения. Чувствительный элемент датчика обладает высоким выходным сопротивлением, поэтому на подложке имеется полевой транзистор с малым током затвора, который представляет собой усилитель напряжения. В результате можно измерять переменные ускорения со сравнительно низкой частотой. При серийном производстве пленочные датчики имеют плохую воспроизводимость характеристик, а также высокую чувствительность к изменению температуры и давления. Постоянные ускорения и гравитационные силы они контролировать не могут. С помощью пленочных датчиков можно контролировать только схемы управления надувными подушками безопасности [13].

Тензорезистивные (пьезорезистивные) акселерометры (ТРА). Процесс изготовления тензорезистивной структуры основан на технологиях объемной кремниевой микромеханики и методах тонкопленочной металлизации (формирование контактных площадок и электрической взаимосвязи поверхностей в кристалле). Свойства кремния обеспечивают высокую резонансную частоту порядка 10 кГц, определяющую рабочую частотную полосу и динамические характеристики. К другим достоинствам датчиков относятся большие амплитуды сигнала (порядка 50...100 мВ на выходе схемы обработки мостового сигнала), высокая линейность, малые размер и масса [14].

На рис. 7 изображен общий вид акселерометра ТРА. Для измерения ускорения используется изгиб диффузионных кремниевых резисторов, которые присоединены к кремниевым консольным балкам, поддерживающим инерционную массу. Ускорение инерционной массы вызывает изгиб балок, которые изменяют сопротивление резисторов, создавая разбалансировку моста Уитстона. В схему моста включены измерители напряжения, которые реагируют на статическое ускорение.

ТРА имеют низкую чувствительность, поэтому используются для измерения кратковременных ударных воздействий, перемещения, низкочастотных вибраций. Некоторые изделия выдерживают перегрузку, равную 10 000 g. ТРА функционируют в широкой полосе частот (от нескольких сотен герц до более 130 кГц), при этом их амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) может начинаться от 0 Гц или оставаться неизменной, что позволяет измерять сигналы ускорения большой продолжительности.

Изготовление всех компонентов датчика на одном кремниевом кристалле позволяет реализовать надежную и прочную механическую конструкцию. Когда ускорение действует на чувствительную ось, инерционная масса поворачивается вокруг подвеса. При этом один из тензорезисторов испытывает сжатие, а второй — растяжение. Поскольку тензодатчики имеют небольшую длину, то даже маленькие перемещения вызывают большие изменения сопротивления [15].

В отличие от пьезоэлектрических датчиков ТРА реагируют и на статические ускорения (это пассивные устройства), но чувствительны к ударам и механическим воздействиям (легко разрушаются). Рабочий температурный диапазон устройств составляет -54...+121 °С.



Рис. 7. Тензорезистивный акселерометр: *1* — кремниевая структура с консольными балками; *2* — основание; *3* — инерционная масса; *4* — изгибаемые кремниевые резисторы; *5* — соединение резисторов в мост Уитстона [5]

Fig. 7. Tensoresistive accelerometer: 1 - silicon structure with console beams; 2 - base; 3 - inertial mass; 4 - bending silicon resistors; 5 - connection of the resistors to the Wheatstone bridge [5] Тензорезистивные датчики могут содержать встроенные схемы, например, толстопленочные для лазерной подгонки чувствительности, температурной компенсации устройства.

Емкостные акселерометры (ЕА). Емкостной датчик (сенсор) ускорений состоит из двух пластин: стационарной, соединенной с корпусом, и второй пластины, свободно перемещающейся внутри корпуса, к которой подсоединена инерционная масса (рис. 8). Эти пластины составляют конденсатор, емкость которого зависит от расстояния между ними, а значит, и от ускорения движения датчика. Максимальное перемещение, определяемое емкостным акселерометром, редко превышает 20 мкм. Такие датчики нуждаются в компенсации дрейфа различных параметров, а также в подавлении всевозможных помех. Поэтому ЕА имеют дифференциальную структуру, для чего в их состав вводится дополнительный конденсатор, емкость которого должна быть близка к емкости основного конденсатора. В этом случае напряжения на конденсаторы подаются со сдвигом фаз 180°. При этом ускорение датчика будет пропорционально разности значений емкостей конденсаторов [16].

Кроме того, выходной сигнал акселерометра зависит от температуры и рассогласования емкостей конденсаторов. Поэтому рекомендуется проводить калибровку сенсоров во всем температурном диапазоне и осуществлять соответствующую коррекцию выходного сигнала в процессе измерений. Другим эффективным способом повышения стабильности устройства является разработка системы самокалибровки, позволяющей компенсировать влияние электростатических сил, возникающих, если на верхнюю крышку или на основание подается высокое напряжение.

Акселерометры относятся к устройствам, изготовленным с применением новейших технологий. АЧХ так же, как и у тензорезистивных акселерометров, начинается от 0 Гц. ЕА имеют высокую чувствительность, узкую полосу пропускания 3...5000 Гц и высокую температурную стабильность. Погрешность чувствительности в диапазоне рабочих температур до 180 °С не превышает 1,5 %. Устройства используются для измерений низкочастотных вибраций, движения и установившегося ускорения. Емкостной метод преобразования перемещений в электрический сигнал является самым проверенным и надежным [17].

Наряду с постоянной емкостью широкое применение нашли и акселерометры с переменной емкостью.

В акселерометрах переменной емкости имеющийся микродатчик переменной емкости создает емкостное устройство с параллельным расположением пластин. В результате получается датчик с реакцией на входные ускорения постоянного тока, со стабильной характеристикой демпфирования, которая улучшает частотную характеристику, спо-



Рис. 8. Емкостной акселерометр с дифференциальным конденсатором: *а* — поперечное сечение акселерометра; *b* — вид сверху на инерционную массу, поддерживаемую четырьмя кремниевыми пружинами [13]

Fig. 8. Capacitive accelerometer with a differential condenser: a - cross-section of the accelerometer; b - top view of the inertial mass supported by four silicon springs [13]

собную с достаточной прочностью противостоять высоким ударным и ускорительным нагрузкам. Эти акселерометры идеально подходят для измерения перемещений и низкочастотных вибраций и предназначены для использования в таких областях, как контроль траектории, оценка конструкции самолета/автомобиля, испытания на флаттер, испытание подвесок и тормозов автомобиля [18].

<i>1ехнические характеристики</i>				
емкостного трехосевого	акселерометра			
опитание, В	3,3			

Электропитание, В	3,3
Дапазон измерений, g	± 6
Разрешение АЦП, бит	12
AEC-Q	Полностью совместимы
Максимальный удар, кg	20
Рабочая температура, °С	-40+125
Полоса пропускания, Гц	4550
Размер, мм	$7,7 \times 8,6 \times 3,3$
Совместимость	С 2- и 1-осевыми датчи-
	ками аналогичного типа

Для измерения перемещений, низкочастотных вибраций, оценки конструкции самолета, автомобиля, испытания подвесок, тормозов используется акселерометр переменной емкости. Акселерометр имеет высокую частотную характеристику и способен противостоять высоким ударным и ускорительным нагрузкам.

В работе [19] разработан акселерометр маятникового типа. Данная конструкция открывает широкие возможности при изготовлении ЧЭ и торсионов. Расчет торсионов различной конфигурации проводился методом компьютерного моделирования с помощью метода конечных элементов ANSYS. ЧЭ представляет собой маятник (флажок),который асимметрично подвешен на двух упругих балках (торсионах) к рамке. Для расчета конструкции было выбрано различное сечение торсионов — крестообразное, круглое и прямоугольное. В результате расчетов оказалось, что наименьшее механическое напряжение при воздействии



Рис. 9. Чувствительный элемент акселерометра маятникового типа: 1— несущая рамка; 2— каркасная рамка; 3— упругие подвесы; 4— маятник; 5— сквозные отверстия; 6— площадка для соединения с неподвижными обкладками датчика; 7— консольная балка [18]

Fig. 9. Sensitiive element of the accelerometer of the pendulous type: 1 - bearing framework; 2 - skeleton framework; 3 - elastic suspensions; <math>4 - pendulum; 5 - through holes; 6 - site for connection with the fixed facings of the sensor; 7 - console beam [18]

внешних статических нагрузок имели торсионы крестообразного сечения. Торсион с крестообразным сечением способствует более высокой помехоустойчивости датчика по сравнению с другими сечениями.

Одним из вариантов маятникового акселерометра показан на рис. 9 [16].

Чувствительный элемент выполнен из монокристаллического кремния и содержит маятник 4, соединенный с помощью упругих подвесов 3 с каркасной рамкой 2, которая с помощью консольной балки 7 соединена с несущей рамкой 1. Рамка 1 площадками крепления жестко соединена с основанием акселерометра. За счет введения несущей рамки 1, которая вместо каркасной рамки 2 жестко соединяется с основанием, исключаются контактные напряжения в каркасной рамке 2, влияющие на точность прибора.

Устройство работает следующим образом. При действии ускорения вдоль оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, маятник 4 поворачивается на угол, определяемый свойствами упругих подвесов 3 и измеряемым ускорением, и, измеряя отклонение маятника 4, можно судить о воздействующем ускорении [12].

Многоосевой интегральный микромеханический туннельный аскселерометр был разработан автором [18]. Конструкция состоит из подложки, подвеса, инерциальной массы, четырех подвижных автоэмиссионных катодов, четырех неподвижных анодов и четырех электростатических преобразователей. Изделие позволяет измерять ускорение одновременно в трех взаимно перпендикулярных составляющих. Основными видами измерения параметров акселерометрами являются: вибрация, удар, движение (перемещение).

Вибрация. В процессе колебательных движений относительно положения равновесия ЧЭ датчика вибрирует. Вибрацию измеряют в транспортной и авиационно-космической технике, а также в промышленном производстве. Для измерения вибрации предпочтительно применять пьезоэлектрические акселерометры, поскольку они имеют широкую частотную характеристику, хорошую чувствительность, высокую разрешающую способность. В зависимости от типа выходного сигнала акселерометры подразделяют на устройства с зарядовым выходом и со встроенным преобразователем сигнала с выходом по напряжению. Для подключения акселерометра необходим источник постоянного тока.

Измерение вибраций в диапазоне температур -55...+125 °C обычно рекомендуют использовать пьезоэлектрические акселерометры с выходом сигнала по напряжению.

К преимуществам акселерометров с зарядовым выходом относится возможность работы при высоких температурах и в широком диапазоне амплитуды, который определяется настройками усилителя заряда. Рабочий диапазон температур акселерометров с зарядовым выходом составляет -55...+288 °C, а специализированные компоненты могут работать в более широком диапазоне температур: -269...+760 °C [11].

При измерении вибрации очень малой частоты рекомендуется использовать акселерометры переменной емкости. Их АЧХ изменяется в диапазоне 0 Гц...кГц в зависимости от требуемой чувствительности. При проведении измерений НЧ вибраций емкостной акселерометр имеет чувствительность 1 В/g. Применяются такие датчики в автотранспорте, при тестовых испытаниях машин и конструкций, в системах подвески, железнодорожном транспорте.

Ударное ускорение. Ударные ускорения возникают при внезапном возбуждении ЧЭ, создающим резонанс, ударном импульсе при взрыве, столкновении с другим объектом. В зависимости от силы удара и выходных данных для измерения ударных ускорений используют акселерометры двух типов. При выборе типа акселерометра требуется определить ударное ускорение в соответствии со следующими величинами [21]:

- низкий уровень < 500 g;
- столкновение < 2000 g;
- ближняя зона > 5000 g, датчик на расстоянии менее 1 м от точки удара;
- дальняя зона 500...1000 g, датчик на расстоянии 2 м от точки удара

Для измерения малых ударных ускорений можно использовать акселерометры общего применения. Акселерометр должен иметь линейный диапазон до 500 g и максимально допустимую ударопрочность 500 g. Обычно для этого используются датчики с выходным сигналом по напряжению, менее чувствительные к вибрациям кабеля. Для ослабления резонанса рекомендуется использовать усилитель с фильтром нижних частот [22].

Рабочий диапазон акселерометров для измерений в ближней зоне может достигать свыше 20 000 g. В этом случае используются как ПЭА, так и ТРА, поскольку выбор зависит от специфики проводимого теста. Как и при измерении вибрации, частотная характеристика является важнейшим параметром датчиков ударного ускорения, которые должны работать в широком диапазоне частот (около 10 кГц).

После выбора акселерометра и вида тестирования следует учесть ряд других факторов. В первую очередь, необходимо обратить внимание на условия окружающей среды, в которых этот датчик станет использоваться: на рабочую температуру, максимальные значения ускорения и влажность. Для работы датчиков в условиях влажной среды применяют корпуса разных типов, обеспечивающих герметичность устройств [23].

Измерение движения, низкочастотной вибрации. С помощью этих акселерометров проводят измерение медленных перемещений со скоростью от долей секунды до нескольких минут, например, перемещение руки робота или подвески автомобиля мостов, полов, сейсмовибрации. Зачастую используют для измерения центробежной силы или ускорений и замедлений подъемных устройств [24].

В этом случае успешно применяют акселерометры с переменной емкостью, с помощью которых можно измерять медленные изменения ускорения и низкочастотную вибрацию, при этом наблюдается достаточно высокий уровень выходного сигнала. И они обеспечивают высокую стабильность в широком диапазоне температур. Такие измерения требуют использования специализированных малошумящих акселерометров с высокой разрешающей способностью.

Заключение

Анализ показал, что зарубежными компаниями в создании акселерометров предпочтение отдается в основном бытовой технике (ноутбук, смартфон, автомобильная промышленность). Это связано с требованиями рынка, быстрой окупаемостью и не очень высокими требованиями к параметрам датчиков. Применение сенсоров в оборонной промышленности, авиационно-космической технике связано с высокими требованиями к надежности, стабильности параметров, большими экономическими затратами и работой устройств в жестких условиях эксплуатации.

Тензорезистивные датчики в настоящее время являются наиболее востребованными МЭМС-ак-

селерометрами, поскольку они обеспечивают высокие рабочие характеристики. Новые разработки в данной области ориентированы на повышение гибкости технологических процессов и снижение цены.

Развитие микроакселерометров идет по пути повышения чувствительности и надежности. В настоящее время вследствие высокой точности и надежности широко используются емкостные акселерометры. Наблюдается тенденция в размещении МЭМС в одном интегральном корпусе или на одном кристалле микромеханических и микроэлектронных устройств, датчиков температуры.

Показано, что преимущественно практическое применение акселерометры все больше находят в авиационно-космической технике, приборостроении.

Список литературы

1. **Тузов А.** Датчики для измерения параметров движения на основе МЭМС-технологии. Ч. 1. Инерциальные датчики средней точности // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2011. № 1. С. 72—78.

2. Бочкарёв Н. МЭМС-датчики движения от STMicroelectronics: акселерометры и гироскопы // Электронные компоненты. 2009. № 12. С. 53—57.

3. Балакирев А. Акселерометры компании Measurement Specialties // Компоненты и технологии. 2007. № 7. С. 69—72.

4. Сысоева С. С. Автомобильные акселерометры. Ч. 5. Перспективная элементная база поверхностных кремниевых емкостных акселерометров // Компоненты и технологии. 2006. № 4. С. 28–39.

5. Сысоева С. С. Автомобильные акселерометры. Ч. 3. Классификация и анализ базовых рабочих принципов // Компоненты и технологии. 2006. № 2. С. 42—49.

6. Дрожжин А. МЭМС: микроэлектромеханические системы.Ч. 1. Датчики ускорения // Компоненты и технологии. 2010. № 10. С. 1—5.

7. **Мокров Е. А., Папко А. А.** Акселерометры НИИ физических измерений — элементы микросистемной техники // Микросистемная техника. 2002. № 1. С. 3—9.

8. **Мокров Е. А.** Интегральные датчики. Состояние разработок и производства. Направления развития, объемы рынка // Датчики и системы. 2000. № 1. С. 28—30.

9. Колганов В. Н., Папко А. А., Малкин Ю. М. Компенсационный акселерометр: Пат. РФ № 213822.

10. Сысоева С. С. Автомобильные датчики положения. Современные технологии и новые перспективы. Ч. 11 // Компоненты и технологии. 2006. № 7. С. 18—24.

11. Сысоева С. С. Автомобильные акселерометры. Ч. 4. Развитие технологий элементной базы емкостных акселерометров // Компоненты и технологии. 2006. № 3. С. 10—17.

12. Бойко А. Н., Симонов Б. М. Микромеханические акселерометры: моделирование элементов конструкции и изготовление // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2009. № 8. С. 100—103.

13. Гудинаф Ф. Емкостные датчики ускорения, выполненные на основе сочетания объемной и поверхностной микроэлектроники. Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 1993. № 11—12. С. 86—87.

14. **Capacitive** acceleration sensor US. Patent, 5900550, 4.05. 1999. (Ford Motor Company).

15. **Зотов С. А.** Расчет формы деформируемой балки микромеханического акселерометра. Тула: Изв. Тульского гос. ун-та. Сер. "Проблемы специального машиностроения". 2001. Вып. 4. С. 154—157.

16. **Распопов В. Я.** Микромеханические приборы. Тула: Тульский гос. ун-т, 2002. С. 7—95.

17. Коноплёв Б. Г., Приступчик Р. К., Рындин Е. А. Многоосевой интегральный микромеханический туннельный акселерометр. Пат. на изобретение № 2415443, 27.03.2011.

18. **Губа А.** Ускорение в инновациях: новые акселерометры компании Free-scale // Электронные компоненты. 2011. № 4. С. 64–67.

19. Сыров А. Датчики малых ускорений компании Freescale Semiconductor // Компоненты и технологии. 2010. № 2. С. 15—20.

20. **Гудинаф Ф.** Интегральные акселерометры на 50 G, самотестирование, реализация на нагреваемом возбудителе // Электроника. 1999. № 7—8. С. 54—57.

21. Тихонов А. И., Тихоненков В. А., Мокров Е. А. Упругие элементы датчиков механических величин: учебно-метод.

пособие — 33. Ульяновск: Ульяновский гос. техн. ун-т. 1998. 120 с.

22. Пятнышев Е. Н., Лурье М. С., Попова И. В., Казакин А. Н. Специфика технологии микроэлектромеханических устройств // Микросистемная техника. 2001. № 6. С. 32—35.

23. **Бритков О. М.** Разработка конструкции микромеханического акселерометра // 12 Всероссийская межвузовская научно-техн. конф. студентов и аспирантов "Микроэлектроника и информатика — 2005". М.: МИЭТ. 2005. 123 с.

24. Электрические измерения неэлектрических величин / Под ред. П. В. Новицкого Л.: Энергия. Ленинградское отд. 1975. 576 с.

N. M. Parfyonov, Ph. D., Associate Professor, pnm336@mai.ru, Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia,

Analytical Research of the Integral MEMS Accelerometers

Development of microelectromechanical systems (MEMS) made it possible to produce many diverse reliable and inexpensive sensors of linear acceleration, which are demanded practically in all the production sectors and in the consumer market. In the process of perfection of the technologies, improvement of the quality and characteristics of MEMS products they find more and more applications in the defensive, aerospace, power engineering and other sectors. Notwithstanding the big variety of designs and manufacturing technologies of the sensors, the domestic and foreign producers are mostly interested in the capacitive accelerometers because of their high precision and reliability.

Keywords: MEMS technologies, sensors of linear acceleration, design of sensors

Introduction

Development and manufacture of the integral MEMS sensors of linear acceleration has been going on for a rather long time. MEMS devices find their applications mainly in home appliances (laptops, automobiles, etc.). Application of such products in aviation systems and space technologies is a rather expensive and complex task. This is connected with the rigid requirements to operation, protection against the aggressive environments and high demands to the products' precision and reliability.

The accelerometers based on the capacitive method of transformation of movement found wide applications as more precise and reliable. The accelerometers can measure acceleration or vibration in one or simultaneously in two and three directions and, depending on the selected interface, a signal is transformed into an analogue or digital form. Besides, they have a self-testing function [1].

Analysis of the integral MEMS accelerometers

In their work the authors consider the basic progress in development of the integral accelerometers of linear acceleration achieved by the leading foreign companies and domestic manufacturers.

Colibrys, well-known Swiss company, produces highprecision MEMS accelerometers. intended for measurement of the parameters of boreholes in the oil and gas industry, for the aercp space technologies and seismic measurements. The range of the designs of the accelerometers for measurement of the linear accelerations, impacts, vibration and inclinations is rather wide. By their design the sensors are devices with a capacitive sensitive element (SE) of two capacities with a common facing located between two plates. The central facing ensures an elastic suspension of the inertial mass, which is also the sensor's electrode. The two other plates of the condenser are fixed. In case of a deviation along the axis, perpendicular to the condenser facings, the middle facing deviates in the direction, opposite to the movement.

As a result, the capacity of one of the condensers increases, and of the other one decreases. With the help of capacity of 2×35 pF SE can transfer a signal to the electronic unit, which has a protection against a voltage reduction. The accelerometer can work within the range of temperatures of -55 up to 125 °C and can withstand a blow up to 6000 g [1]. Fig. 1 presents Sensor MS8000 from that company.

Silicon Designs Co. (USA) produces sensors of linear acceleration close by their parameters to those of Colibrys'. A specific feature of the devices is output of both analogue and digital signals. The company also produces three-axis accelerometers.

The leader among the manufactures of MEMS movement sensors for portable and household electronics, security and navigation automobile systems, is STMicroelectronics Co. The accelerometers are used for measurement of the inclination angles, forces of inertia, shock loadings, and vibrations. High adaptability to manufacture, repeatability and functionality of the sensors are reached due to the accurately developed and controlled uniform processes, possibility of manufacture of sensors (SE and electronic units) in one device (fig. 2). The company produces sensors on the basis of 200-mm silicon plates, which makes it possible to lower the costs in comparison with the competitors. Also successful is manufacture of MEMS on a polycrystalline silicon [2].

Among the leading manufacturers of the accelerometers it is necessary to mention Freescale Semiconductor Co. with a 30-year operational experience in this area [3]. The company produces over 50 names of the sensors of linear acceleration. It developed and operates successfully the double-axis and triple-axis capacitive accelerometers with an expanded range of movement, envisaging also a self-testing function. Judging by its developments, the company produces 10-, 12- and 14-digit accelerometers with insignificant energy consumption. With a view to achieve an ultralow energy consumption it developed devices with six reprogrammed modes with the frequency of measurements within the range of 1,5...800 Hz and a control circuit envisaging four modes. This made it possible to measure the ultralow accelerations. The embedded functions of digital signal processing facilitate measurements of shocks, vibrations, movements and inclinations [4].

Manufacture of the piezoelectric/film, piezoresistive accelerometers is specialization of Measurement Specialties Co. The design of SE consists of two kinds of sensors: bridge and cantilever ones [5]. Both designs have a three-layer silicon structure. The difference in the designs is in the sensitive layer deposited on a monolithic substrate. It consists of a silicon framework, to which by means of microbeams the inertial mass is fastened. On each microbeam there are two piezoresistors. For measurement of characteristics of the piezoresistors a Wheatstone bridge is used. Fig. 3 presents the view of SE of a bridge type.

In the second design of the sensor [5] the inertial mass is fastened to the silicon framework with a cantilever. One piezoresistor is located on the cantilever. The most important feature of the accelerometers from the given company is their self-control function. Firstly, this allows to make sure that the accelerometer is ready for operation and that the inertia mass can move. Secondly, by means of the electrostatic force it is possible to control the deviations of the inertial mass. The accelerometers from the company find their applications in the areas, where a constant control of the level of vibrations and noise [6] is required.

Fig. 4 presents a cross-section of SE of the cantilever design of the piezoresistive accelerometer.

Bosch Co. used the surface microelectromechanical technology for development of the capacitive MEMS devices with an increased functionality. Polysilicon 10-micrometer layers are applied for formation of the mobile part of the structure of the accelerometer. Biaxial and triaxial accelerometers with high characteristics, increased reliability and small energy consumption are used. Fig. 5 presents arrangement of SE of two kinds — in the horizontal and vertical planes [7].

The technologies and productions of the sensors of linear acceleration of the domestic manufacturers are

not less successful (Avant-guard Co., MIET, etc). MIET employees successfully developed and manufactured the accelerometers, the parameters of which are presented lower.

Main parameters of the accelerometer	parameters of the acceleromete	ers
--------------------------------------	--------------------------------	-----

Measurement range, g	$\pm 0,2,\pm 1,2,\pm 5,\pm 10,\\\pm 50,\pm 100,\pm 200$
Nonlinearity, %	Up to 0,5
Spectral density of the noise power, $g/Hz^{1/2}$ Drift of the zero signal in the range of the	$10^{-3}10^{-5}$
working temperatures, g	0,0050,1
Range of the working temperatures, $^\circ C$	-40+85

On the basis of these accelerometers the inclinometers with the characteristics, presented lower, were developed [8].

Main parameters of inclinometers [9, 26]

Measurement range, g	$\pm 5, \pm 10, \pm 90, \pm 180$
Nonlinearity, %	Not more than 1,0
Sensitivity, "	Up to 30
Range of the working temperatures, $^{\circ}C$	$-40\pm 85, -35\pm 70$

The research institute of physical measurements [9] developed and now delivers the capacitive accelerometers. SE is a microcondenser, the mobile facing of which is made by anisotropic chemical etching of a silicon plate. Its fixed facing is made by deposition of a metal on glass. Both plates are connected by electrostatic welding. For manufacture of the accelerometers the achievements of the technologies of the volume micromechanics and thin films are used.

Operation of the sensors revealed the effect of sticking of the mobile plates of the condenser to one of the fixed plates. The problem arises, when the power supply voltage is turned on, or under the impact of an acceleration, which exceeds the range of measurements.

The inertial navigation systems allow us to define independently the location and orientation of the mobile objects without any external sources of information. Application of hitech sensors made by MEMS technologies in such systems ensures an increase of reliability and a decrease in dimensions and weight of the onboard navigation equipment, reduction of costs for its development and manufacture, and consequently, of the costs of the systems. The inertial sensors from Sensonor and Colibrys companies are a good example of implementation of MEMS technologies in the devices, able to work in the conditions of high demands to their characteristics, and in various tough markets, such as the power engineering, defense, aerospace, industrial and instrument-making sectors.

Design and manufacture features of the sensors of linear acceleration

A major direction of progress is development and manufacture of the microelectronic sensors of linear acceleration on the basis of integration of the technology of microelectronics and micromechanics.

For measurement of the parameters with the help of the accelerometers the following designs and techno-

logies are used: piezoelectric, tensometric (piezoelectric), thermal, optical, laser, etc.

Let us consider the most applicable accelerometers — the piezoelectric, tensoresistive and capacitive ones.

As is known, one of the basic design parts of the accelerometers is SE. It includes the inertial mass, the movement of which lags behind the movement of the body. Irrespective of the design of an acceleration sensor, its main aim is transformation of the movement of this mass in relation to the body of the device into a proportional electric signal. Therefore, another component of the accelerometers is the detector of movements, capable to measure the microscopic amplitudes of the vibration fluctuations or linear accelerations.

Piezoelectric accelerometers (PEA). These are the most widely applied devices for testing and measurement of the force of pressure, deformation and acceleration [4].

One of their basic [7] elements is a disk from a piezoelectric material on the basis of the artificially polarized ferroelectric ceramics. The disk is combined with the inertial mass. On each side of it there is one electrode, by means of which the piezoelement has an electric contact with the electronic unit. Under the influence of the forces of stretching, compression or shift the piezoelectric material generates on the electrodes an electric charge, proportional to the influencing force.

The piezoelectric accelerometer does not require a power supply, because a signal appears under the impact of the forces, the influence of which on the piezoelements is proportional to the mechanical fluctuations. Absence of a contact of the elements of the design with the external objects improves essentially the durability and reliability of the piezoelectric accelerometers. Fig. 6 demonstrates the working principle of a piezoelectric sensor. Under the influence of pressure of a weight (the inertial mass) on a piezoelement a current appears. Knowing the force, with which the weight presses on the element, it is possible to calculate the acceleration.

PEA work in a wide range of frequencies (from several hertz up to 30 kHz) and have various sensitivity, weight, dimensions and forms. If integral preamplifiers are present, the output signal in the form of the modulated voltage comes to the supply line. Such accelerometers are intended for measurement of vibrations in small-sized structures. Their high output sensitivity, high signal/noise relation and a wide pass-band allow us to use them as general purpose devices, and also for measurement of high-frequency vibrations [11].

Film piezoelectric sensors of acceleration [12] have somewhat limited applications. They are produced on the basis of a multilayer piezoelectric polymer film, placed on a substrate from aluminum oxide, to which the inertia mass made from a powder metal is connected. As a result of the change of speed of movement of a sensor and of the inertial forces certain film defects occur. Owing to the piezoelectric effect there is a potential difference on borders of the layers of the film, depending on acceleration. SE of the sensor possesses high output resistance, therefore on the substrate there is a field transistor with a small current of the gate, which is the voltage amplifier. As a result it is possible to measure variable accelerations with a relatively low frequency. During manufacture the film sensors have bad reproducibility of their characteristics, and high sensitivity to the changes of temperature and pressure. They cannot control constant accelerations and gravitational forces. With their help it is possible only to control the circuits of the inflatable safety pillows [13].

Tensoresistive (piezoresistive) accelerometers (TRA). The manufacturing process of the tensoresistive structures is based on the volume silicon micromechanics and thin-film metallization (formation of contact platforms and electric interrelation of the surfaces in a crystal). Properties of silicon ensure a high resonant frequency of about 10 kHz, which determines the working frequency band and the dynamic characteristics. Among other advantages of the sensors are big signal amplitudes (about 50...100 mV at the output of the circuit for processing of the bridge signal), high linearity, small size and weight [14]. Fig. 7 presents a TRA accelerometer. For measurement of accelerations a bend of the diffusion silicon resistors is used, which are attached to the console beams supporting the inertial mass. Acceleration of the inertial mass causes a bend of the beams, which change the resistance of the resistors, causing a disbalance of the Wheatstone bridge. The circuit of the bridge includes the voltage measuring instruments, which react to the static acceleration. TRA have low sensitivity, therefore they are used for measurement of the short-term shock influences, movements and low-frequency vibrations. Some products withstand overloads equal to 10 000 g. TRA function in a wide band of frequencies (from hundreds of hertz up to over 130 kHz), at that, their amplitude-frequency characteristic (AFC) can start from 0 Hz or remain invariable, which allows us to measure signals of acceleration of long duration. Manufacture of a sensor on one silicon crystal makes it possible to realize a reliable and strong mechanical design. When acceleration influences the sensitive axis, the inertial mass turns around the suspension. At that, one of the resistive-strain sensors experiences compression, and the second – stretching. Since the strain sensors have small length, even small movements cause big changes in resistance [15].

Unlike piezoelectric sensors, TRA react also to the static accelerations (these are passive devices), but are sensitive to shocks and mechanical influences (collapse easily). The working temperature range of the devices is -54...+121 °C. The tensoresistive sensors may contain embedded circuits, for example, thick-film ones, for the laser adjustment of sensitivity and temperature compensation of the device.

Capacitive accelerometers (CA). The capacitive sensor of accelerations consists of two plates: stationary, connected to the case, and a plate, freely moving within the case, to which the inertial mass (fig. 8) is connected.

These plates form a condenser, the capacity of which depends on the distance between them and on the acceleration of movement of the sensor. The maximal movement, which can be determined by the capacitive accelerometer, seldom exceeds 20 µm. Such sensors require a compensation for the drift of various parameters, and also suppression of all kinds of hindrances. Therefore, CA have a differential structure, for which an additional condenser is included into their structure, the capacity of which is close to the capacity of the main one. In this case the voltages to the condensers are supplied with phase shift of 180°. At that, the sensor acceleration is proportional to the differences of the values of the capacities of the condensers [16]. Besides, the output signal of the accelerometer depends on the temperature and mismatch of the capacities of the condensers. Therefore it is recommended to implement calibration of the sensors in all the temperature range and to carry out a correction of the output signal during measurements. Another effective way to increase the stability of the device is development of a system for self-calibration, allowing to compensate for the influence of the electrostatic forces, which arise, if high voltage is supplied to the top cover or to the basis.

Accelerometers are among the newest devices. Their AFC, just like that of the tensoresistive accelerometers, begins from 0 Hz. CA have high sensitivity, narrow transmission band (3...5000 Hz) and high temperature stability. Sensibility error within the range of temperatures up to 180 °C does not exceed 1,5 %. The devices are used for measurement of low-frequency vibrations, movement and steady-state acceleration. The capacitive method of transformation of movements into an electric signal is the most proved and reliable method [17].

Alongside with the constant capacity accelerometers, the accelerometers with variable capacity also find wide applications. In them the embedded microsensor of variable capacity creates a capacitor device with a parallel arrangement of the plates. As a result we get a sensor with reaction to the input accelerations of the direct current and with a stable damping characteristic, which improves the frequency characteristic, capable to withstand strong shocks and acceleration loads. These accelerometers are ideal for measurement of movements and low-frequency vibrations and are intended for control of trajectories, estimation of plane/car designs, flutter tests, tests of suspensions and brakes of cars [18].

Technical characteristics of the capacitive three-axial accelerometer

Power supply, V	3,3
Range of measurements, g	± 6
ADC resolution, bit	12
AEC-Q	Fully compatible
Maximal shock, kg	20
Working temperature, °C	-40+125
Transmission band, Hz	14550
Dimensions, mm.	47,7×8,6×3,3
Compatibility	With 2- and 1-axial
	sensors of a similar type

For measurement of movements, low-frequency vibrations, estimation of the designs of planes and cars, for test of the suspensions and brakes the accelerometers of the variable capacity are used. These accelerometers have a high frequency characteristics and can withstand high shocks and acceleration loads.

In [19] they developed an accelerometer of a pendulous type. The design opens new opportunities for manufacture of SE and torsions. Calculation of torsions of various configurations is done by means of computer modeling and ANSYS method of final elements. SE is a pendulum (tag), which is dissymmetrically suspended on two elastic beams (torsions) under a framework. For design calculation various sections of torsions were selected — cross-shaped, round and rectangular sections. As a result, it turned out, that the least mechanical tensions under the influence of the external static loads were in case of the cross-shaped torsions. The crossshaped torsions ensure higher noise immunity of the sensors in comparison with the other sections. One of the versions of the accelerometers is shown in fig. 9.

SE is made from monocrystal silicon and contains [16] pendulum 4 connected by means of elastic suspensions 3 with the framework 2, which by means of console beam 7 is connected to the bearing framework 1. Framework 1 is rigidly connected by the fastening platforms to the basis of the accelerometer. Due to introduction of the bearing framework 1, which instead of the skeleton framework 2 is rigidly connected to the basis, the contact stresses in the skeleton framework 2, influencing the accuracy of the device, are excluded. The device works as follows. Under action of acceleration along the axis, perpendicular to the plane of the drawing, pendulum 4 turns by the angle, defined by the properties of the elastic suspensions 3 and the measured acceleration. By measuring the deviation of pendulum 4 it is possible to judge about the influencing acceleration [12].

A multiaxial integral micromechanical tunnel accelerometer was developed in [18]. Its design consists of a substrate, suspension, inertial mass, four auto-emission cathodes, four fixed anodes and four electrostatic converters. The product allows to measure acceleration simultaneously in three mutually perpendicular components. The main kinds of measurement of parameters are vibration, shock, movement (displacement).

Vibration. In the course of the oscillatory movements in relation to the position of balance, SE of the sensor vibrates. The vibration is measured in the transport and aerospace technologies, and also in industry. For vibration measurement it is preferable to apply the piezoelectric accelerometers, because they have wide frequency characteristics, good sensitivity and high resolution. Depending on the output signal the accelerometers are subdivided into devices with a charge output and with the embedded signal converter with a voltage output. For turning on of the accelerometer a source of direct current is necessary.

For measurement of vibrations within the range of -55...125 °C the piezoelectric accelerometers with a signal output on voltage are usually recommended. Among their advantages are possibility of operation at high temperatures and in a wide range of amplitudes, which is determined by the controls of a charge amplifier. The working range of temperatures of the accelerometers with a charge output is -55...+288 °C, while the special components can work in a wider range: -269...+760 °C [11]. For measurement of vibration of very small frequency it is recommended to use accelerometers of variable capacity. Their AFC changes within the range of 0 Hz...kHz, depending on the required sensitivity. For LF measurements the vibrations accelerometer has sensitivity of 1 V/g. Such sensors are applied in the motor transport, for tests of automobiles and designs, in suspension systems, and the railway transport.

Shock acceleration. Shock accelerations appear because of a sudden excitation of SE creating a resonance, a shock impulse of explosion or collision with another object. Depending on the force of a blow and the output data for measurement of the shock accelerations, accelerometers of two types are used. In selection of a type it is necessary to determine the shock acceleration in accordance with the following values [21]:

- low level < 500 g;
- collision < 2000 g;
- remote zone 500...1000 g, a sensor is at the distance of 2 m from the blow point;
- nearby zone: >5000 g, a sensor is at the distance less than 1 m from the blow point.

For measurement of small shock accelerations it is possible to use general-purpose accel-erometers. An accelerometer should have a linear range up to 500 g and maximal possible admissible shock resistance of 500 g. Usually, the sensors with an output signal on voltage, less sensitive to the cable vibrations, are used. For easing of the resonance, an amplifier with a filter of the low frequencies [22] is used.

The working range of the accelerometers for measurement in the nearby zone can be over 20 000 g. In this case both PEA and TRA are used, because the choice depends on the specificity of a test. Just like in case of vibration measurement, the frequency characteristic is the major parameter of the sensors of shock acceleration, which are to work in a wide range of frequencies (about 10 kHz).

After selection of an accelerometer and a kind of test it is necessary to consider a number of factors, first of all, the conditions of the environment, in which the sensor is to operate: the working temperature, maximal acceleration and humidity. For work of the sensors in the conditions of a damp environment the cases of different types are applied, which ensure tightness of the devices [23].

Measurement of movement, low-frequency vibration. By means of these accelerometers measurements are done of slow movements with a speed from shares of a second up to several minutes, for example, movement of a robot's hand or of a suspension of cars, bridges, floors, seismovibrations. Frequently, they are also used for measurement of the centrifugal force or accelerations and retardation of the elevating devices [24]. In this case the accelerometers with variable capacity are used successfully. By means of them it is possible to measure slow changes of acceleration and low-frequency vibrations, at that, a rather high level of the output signal is observed. They also ensure high stability in a wide range of temperatures. Such measurements demand low-noise accelerometers with a high resolution.

Conclusion

The analysis demonstrated that in development of the accelerometers the foreign companies give their preferences to home appliances (notebook computers, smart phones, motor industry). This is connected with the requirements of the market, fast recoupment and not so high demands to the parameters. Application of the sensors in the defense industry and aerospace technologies is connected with high requirements to reliability, stability of the parameters, high costs and work in severe conditions.

The tensoresistive sensors are the most claimed MEMS accelerometers, because they ensure high performance characteristics. New developments in the given area are aimed at improvement of the flexibility of the technological processes and cost reduction.

The main trend in development of the microaccelerometers is the increase of their sensitivity and reliability. Owing to their high precision and reliability the capacitive accelerometers are widely applied. There is a trend for placement of MEMS in one integral case or on one crystal of the micromechanical and microelectronic devices, and temperature sensors. It was demonstrated that the accelerometers mainly find more and more practical applications in the aerospace technologies and instrument making.

References

1. **Tuzov A.** Datchici dlja izmerenija parametrov dvizenija na osnove MEMS-technologi. Ch. 1 inerzialnie datchici sredni tochnosti, *Electronica. Nauka. Technologija biznes*, 2011, no. 1, pp. 72–78.

2. **Bochkarev N.** MEMS-datchici dvizenija ot STMicroelectronics acselerometri i giroskopi, *Electronie component*, 2009, no. 12, pp. 53–57.

3. Balakirev A. Acselerometri company Measurement Specialties, *Componenti i technologi*, 2007, no. 7, pp. 69–72.

4. **Sisoeva S. S.** Avtomobilnie acselerometri. CH. 5. Perspectivnaja elementnaja baza poverchnostnich cremnievich emcostnich acselerometrov, *Komponenti i technologi*, 2006, no. 4, pp. 28–39.

5. **Sisoeva S. S.** Avtomobilnie acselerometri. CH 3 Klassifikazija I analiz bazovich rabochich prinzi pov, *Komponenti i technologi*, 2006, \mathbb{N} 2, pp. 42–49.

6. **Drozzin A.** MEMS microelektromechanichescie sistemi. Ch. 1. Datchici uskorenija, *Komponenti i technologi*, 2010, no. 10, pp. 1–5.

7. Mokrov E. A., Papko A. A. Acselerometri NII fizicheskich izmereni – elementi microsistemnoi technici, *Microsistemnaja technica*, 2002, no. 1, pp. 3–9. Mokrov E. A. Integralnie datchici. Sostojanie razrabotoc
 i proizvodstva. Napravlenija razvitija, obemi rinca, *Datchici i sistemi*, 2000, no. 1, pp. 28–30.
 9. Kolganov V. N., Papko A. A., Malkin Yu. M. Kompen-

9. Kolganov V. N., Papko A. A., Malkin Yu. M. Kompensazionni acselerometri. Pat. RF 2138822.

10. **Sisoeva S. S.** Avtomobilnie datchici polozenija. Sovremennie technologi i novi perspective. Ch 11, *Komponenti i technologi*, 2006, no. 7, pp. 18–24.

nologi, 2006, no. 7, pp. 18–24. 11. Sisoeva S. S. Avtomobilnie akselerometri. Ch 4. Razvitie technologi elementnoi bazi emkostnich akselerometri, *Komponenti i technologi*, 2006, no. 3, pp. 10–17.

12. Boico A. N., Simonov B. M. Micromechanicheski akselerometri: modelirovanie elementov ko Tula, nstruczii i izgotovlenie, *Electronica: Nauca. Technologija. Biznes*, 2009, no. 8, pp. 100–103.

13. **Gudinaf F.** Emkostnich datchici uskorenija, vipolnenni na osnove sochetani obemnoi i poverchnostnoi microelectronici, Electronica: Nauca. Technologija. Biznes, 1993, no. 11–12, pp. 86–87.

14. **Capacitive** acceleration sensor US. Pat., 5900550, 4.05.1999. (Ford Motor Company).

15. Zotov S. A. Raschet formi deformiruemoi balci microelectronici akselerometri. Tula, *Izvestija Tul. gos. universiteta Ser. Problemi spezialnogo machinostroenija*, 2001, Iss. 4, pp. 154–157.

16. **Raspopov V. J.** *Micromechanicheski pribori*. Tula: Tul. gos. universitet, 2002, pp. 7–95.

17. **Konoplev B. G., Pristupchic R. K., Rindin E. A.** Mnogoosevoi integralni microelectronici tunnelni microelectronici. Pat. na izobretenie 2415443, 27.03.2011.

18. **Guba A.** Uskorenija v innovazijach: novie akselerometri: kompanii Freescale, *Electronnie komponenti*, 2011, no. 4, pp. 64–67.

19. Sirov A. Datchici malich uskorenija kompanii Freescale, *Komponenti i technologi*, 2010, no. 2, pp. 15–20.

20. **Gudinaf F.** Integralnie akselerometri: na 50 G, samotestirovanie, realizazja na nagrevaemom vozbuditele, *Electronica*, 1999, no. 7–8, 120 p.

21. Tichonov A. I., Tichonencov V. A., Mokrov E. A. Uprugie elementi datchici mechanicheskich velichin: uchebno-metodicheskoe posobie-33, Uljanovsk: Uljanovskiy gosuniversitet, 1988, 120 p.

22. Pjatnichev E. N., Lurie M. S., Popova I. V., Kazakin A. N. Spezifica technologi microtlectrome-chanicheski ustroistv, *Microsistemnaj technical*, 2001, no. 6, pp. 32–35.

23. **Britcov O. M.** Razrabotca construkzi microelectronici akselerometri, *12 Vserossiscaj mezvuzovskaj nauchno-technichscaj konferenzij studentov i aspirantov Microelectronica i informatica* – 2005, 2005, p. 123.

24. **Electricheskie** *izmerehij neelectricheskie velichin*. Pod red. Novizcogo P. V. L.: Energij. Leningradscoe otd., 1975, 576 p.

УДК 621.383.51

Р. М. Печерская, д-р техн. наук, проф., В. А. Соловьев, канд. техн. наук, доц.,

С. В. Ракша, аспирант, К. О. Николаев, студент, e-mail: nikolaev kirill10@mail.ru,

В. И. Кондрашин, аспирант, e-mail: vlad kondrashin@mail.ru,

Пензенский государственный университет

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Поступила в редакцию 22.09.2015

Представлен обзор, посвященный анализу особенностей сенсибилизированных красителем солнечных элементов (СКСЭ). Рассмотрены конструкция СКСЭ, принцип работы, материалы, которые используются для изготовления функциональных слоев, и характеристики элементов, зависящие от их свойств. Выявлены основные недостатки СКСЭ, факторы, приводящие к их появлению, а также решения, направленные на устранение или уменьшение воздействия данных факторов.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь, прозрачное проводящее покрытие, металлооксидный полупроводник, краситель, электролит, катализатор

Введение

Мировой спрос на энергоресурсы постоянно растет, а мировое энергопотребление, которое оценивается сейчас в 13 ТВт, как ожидается, составит около 23 ТВт к 2050 г. Ископаемые виды топлива, которые обеспечивают 80 % потребляемой энергии, быстро истощаются. Кроме того, сжигание ископаемого топлива повышает количество диоксида углерода в атмосфере, что сказывается на проблеме глобального потепления [1]. В связи с этим с каждым годом растет потребность в чистых и возобновляемых источниках энергии. На сегодняшний день фотовольтаика считается наиболее эффективной технологией выработки электрической энергии.

Первый фотоэлектрический преобразователь был разработан на основе кремния в 1954 г. в "Bell Laboratories" с помощью диффузионной техноло-

гии создания *p*-*n*-перехода в полупроводниках. Несмотря на то что эффективность преобразования света в электроэнергию кремниевыми солнечными элементами (СЭ) достигла сегодня 15 %, а в работе [2] сообщается и о 20 %, сложность организации производства чистого кремния, использование токсичных химических веществ и его высокая стоимость ограничили применение фотоэлементов данного типа во всем мире.

Несколько десятилетий назад перечисленные ограничения вдохновили многих исследователей на разработку дешевых и экологически чистых СЭ, и в 1991 г. Брайн О'Реган и Михаэль Гретцель разработали новый тип фотоэлемента, работающего по принципу фотосинтеза. Эффективность этого фотоэлектрического преобразователя, который стал известен в мире как сенсибилизированный красителем солнечный элемент, или как ячейка Гретцеля, первоначально составляла от 7,1 до 7,9 % [3]. На рис. 1 (см. третью сторону обложки) схематически изображена типичная структура СКСЭ.

Исходя из функциональных слоев, формирующих представленную структуру, характеристики СКСЭ (коэффициент фотоэлектрического преобразования η , напряжение холостого хода V_{oc} , ток короткого замыкания I_{sc} , фактор заполнения FF, внешняя квантовая эффективность) зависят от морфологических свойств полупроводников, спектроскопических свойств красителей и электрических свойств электролитов.

Несмотря на то что эффективность СКСЭ меньше, чем у других тонкопленочных СЭ (на сегодняшний день их максимум η составляет 15 % [3, 4]), они обладают следующими преимуществами:

- способностью улавливать не только яркий свет, но и рассеянное излучение, падающее на фотоэлемент под небольшим углом;
- возможностью увеличения чувствительности к определенной части спектра;
- использованием недорогостоящего оборудования и материалов, не требующих высокого уровня очистки;
- малой массой и низкой токсичностью производства компонентов;
- высоким соотношением цена/производительность.

Благодаря этим преимуществам СКСЭ могут быть установлены в местах, где угол падения света не является оптимальным и другие СЭ в связи с этим не пригодны, например, на стеклах зданий, наружных панелях автомобилей, корпусах сотовых телефонов. По этой причине СКСЭ сегодня являются одними из самых перспективных типов фотоэлектрических преобразователей. Наиболее крупными компаниями, которые занимаются изготовлением и продажей по всему миру СКСЭ, являются "Solaronix" и "Dyesol".

Принцип работы СКСЭ

Механизм разделения зарядов в СКСЭ состоит из следующих этапов:

1. Фотоэлектрод (прозрачная проводящая подложка + полупроводниковый слой с адсорбированным красителем) поглощает фотоны (hv), под действием которых электроны в молекулах красителя переходят из основного состояния (S) в возбужденное (S^*).

2. Из-за разницы в уровнях энергии электронных состояний электроны из возбужденного состояния переходят в зону проводимости полупроводника (E_{CB}), в результате чего краситель окисляется (состояние S^+).

3. Электрон, диффундируя через полупроводниковый слой, достигает прозрачную проводящую подложку и переходит в противоэлектрод.



Рис. 2. Энергетическая диаграмма СКСЭ *Fig. 2. Energy level diagram of DSSC*

4. Электролит, который находится в контакте с красителем, становится для него донором электронов, восстанавливая его исходное состояние.

5. Электролит диффундирует к противоэлектроду (прозрачная проводящая подложка + слой катализатора) и восстанавливает свое исходное состояние в результате принятия электронов из внешней цепи.

6. В дополнение к этим прямым процессам переноса заряда в рамках одного цикла могут возникать и обратные процессы, которые резко снижают эффективность СКСЭ. К ним относятся:

- перенос электронов от полупроводника к окисленному красителю;
- рекомбинация инжектированных электронов с электролитом (темповой ток);
- передача электронов от красителя в возбужденном состоянии красителю в основном состоянии [5].

Таким образом, солнечная энергия преобразуется в электрический ток с помощью фотоиндуцированного введения электрона из возбужденного красителя в зону проводимости полупроводника. На рис. 2 изображена энергетическая диаграмма СКСЭ, на которой показаны основные процессы, происходящие при облучении ячейки светом (E_{Fn} — квазиуровень Ферми).

Для того чтобы уменьшить действие обратных процессов, должны быть предприняты следующие действия:

- перенос заряда в полупроводнике должен происходить с квантовым выходом [6];
- низшая вакантная молекулярная орбиталь (HBMO) красителя должна быть ниже, чем дно зоны проводимости полупроводника *E_{CB}*, а высшая занятая молекулярная орбиталь (B3MO) должна быть больше, чем окислительно-восстановительный потенциал электролита (*E_{redox}*) [7];
- уровень инжекции электронов в полупроводник должен быть выше, чем скорость перехода электронов из возбужденного состояния красителя в его основное состояние [8].

Прозрачные проводящие подложки

В качестве электродов в СКСЭ используются две стеклянные подложки с нанесенным на их поверхность прозрачным проводящим покрытием (ППП). При изготовлении СКСЭ на один из таких электродов осаждается фоточувствительный полупроводниковый слой, а на другой — слой катализатора. Прозрачность таких подложек в видимой области спектра должна быть высокой (>80 %), чтобы способствовать прохождению максимального количества солнечного света в активную область ячейки. Электропроводность подложек должна быть большой для эффективного переноса заряда и минимизации потерь энергии. Эти два параметра во многом определяют эффективность СКСЭ.

В качестве ППП наиболее часто используется слой (*ITO*) оксида индия, легированного оловом, который наносится на поверхность натриево-кальциево-силикатных стекол методом магнетронного распыления. Пленки *ITO* обычно имеют коэффициент пропускания более 80 % и поверхностное сопротивление 15...20 Ом/□. Главным недостатком оксида индия-олова является его дороговизна изза дефицита индия на планете, поэтому для уменьшения затрат на изготовление СКСЭ следует применять другие материалы.

В настоящее время к таким материалам относят: оксид олова, легированный фтором (*FTO*) или сурьмой (*ATO*); оксид цинка, легированный алюминием (*AZO*) или галлием (*GZO*). Например, пленки *FTO* могут обладать прозрачностью примерно 75 % в видимой области и поверхностным сопротивлением 8,5 Ом/ \Box [9].

В качестве альтернативы стеклянным подложкам могут быть использованы некоторые полимерные материалы из-за гибкости и низкой стоимости. Например, в работе [10] представлена ячейка с эффективностью 7,8 %, выполненная на подложках из полиэтиленнафталата, покрытых слоем *ITO*. Однако низкая термостойкость ограничивает применение полимерных материалов в СКСЭ.

Металлооксидный полупроводник

Полупроводник, адсорбируя краситель на своей поверхности, принимает от него электроны и переводит их во внешнюю цепь СКСЭ. Скорость переноса электронов при этом в значительной степени зависит от кристаллической структуры, морфологии и площади поверхности полупроводника. В качестве полупроводникового слоя в СКСЭ были использованы следующие оксиды металлов: диоксид титана (TiO₂), оксид цинка (ZnO) и диоксид олова (SnO₂). Однако идеальным сегодня считается диоксид титана, вследствие лучших морфологических и фотоэлектрических свойств.

В целях увеличения η полупроводниковый слой должен состоять из наночастиц TiO₂ и иметь, таким образом, пористую структуру, которая обеспечива-

ет повышенную удельную поверхность фотоэлектрода. Это в свою очередь способствует повышению концентрации сенсибилизирующего красителя и эффективности светосбора. Для формирования слоя с 50 % пористости диаметр частиц TiO₂ должен составлять 10...30 нм при оптимальной толщине слоя 10 мкм [11].

Из двух кристаллических фаз TiO₂ — анатаза и рутила, предпочтительнее использовать первый вариант. Во-первых, анатаз имеет большую ширину запрещенной зоны (3,2 эВ) и является химически более стабильным. Во-вторых, перенос электронов в рутил проходит медленнее вследствие высокой плотности упаковки кристаллической решетки. В-третьих, рутил поглощает меньше красителя из-за меньшей площади поверхности [12].

Основной причиной потерь в СКСЭ является рекомбинация инжектированных электронов с электролитом. В результате этого явления возникает темновой ток, который приводит к уменьшению эффективности фотоэлемента. Темновой ток может быть сведен к минимуму с помощью структурных изменений, например, при обработке поверхности TiO₂ или использовании специального изолирующего слоя.

Различные морфологические структуры TiO_2 были использованы в СКСЭ: иерархические структуры ($\eta = 9,35$ %), нановолокна ($\eta = 8,15$ %), нанотрубки ($\eta = 8$ %), сплошные и полые наночастицы ($\eta = 7,37$ %). Максимальная эффективность СКСЭ на основе иерархических структур обусловлена следующими факторами: лучшим поглощением красителя, высокой рассеивающей способностью, быстрым механизмом переноса заряда и большим временем жизни электронов [13].

Другой подход к уменьшению рекомбинации носителей заряда связан с использованием изолирующего слоя, наносимого на полупроводник. Многие оксиды металлов, такие как ZnO, Nb_2O_5 , Al_2O_3 и SiO₂ были использованы в качестве энергетического барьера из-за их диэлектрических свойств. Эти слои уменьшают взаимодействие между электронами, инжектированными в полупроводник, и электролитом [14].

Краситель

Функция красителя заключается в поглощении света и переноса электронов в зону проводимости полупроводника. Для применения в СКСЭ краситель должен:

- интенсивно поглощать излучение в видимой области спектра (от 400 до 700 нм);
- адсорбироваться на поверхности полупроводника;
- быть стабильным в окисленной форме и иметь возможность восстановления с помощью электролита;

быть способным выдержать ~10⁸ циклов окисления/восстановления, которые обычно соответствуют 20 годам работы СЭ [11].

Эффективность работы СКСЭ в сильной степени зависит от молекулярной структуры красителя. Многие химические соединения были использованы для сенсибилизации полупроводников. Их можно разделить на следующие типы: металлокомплексные, неметаллические органические и природные красители.

Среди металлокомплексных красителей наибольшей эффективностью обладают соединения рутения. Однако высокая стоимость и дефицит рутения ограничивает его использование. Эффективность СКСЭ с различными составом металлокомплексных красителей и площадью поверхности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Table 1

Характеристики СКСЭ на основе металлокомплексных красителей [15]

Features of DSSC based on metal complex dyes [15]

Краситель <i>Dye</i>	Площадь поверхности, см ² Surface area, cm ²	η, %	V _{oc} , V	I _{sc} , mA/cm ²	FF, %
N-719	<1	11,2	0,84	17,73	74
N-719	1,31	10,1	0,82	17	72
N-749	0,219	11 1	0,736	20.9	72
N-749	1,004	10,4	0,72	21,8	65
N-3	2,36	8,2	0,76	15,8	71

Таблица 2

Характеристики СКСЭ на основе индолина с различными электролитами

Table 2

Features of DSSC based on indoline with different electrolytes

Краси- тель <i>Dye</i>	Электролит Electrolyte	η, %	V _{oc} , V	I _{sc} , mA/cm ²	FF, %	Источ- ник Source
	Органический Organic	9	0,65	20	69,4	[16]
Индолин Indoline	Ионная жидкость Ionic liquid	6,4	0,71	12,5	72	[17]
	Твердый Solid	4,2	0,55	14,1	54	[18]

Таблица 3

Характеристики СКСЭ на основе природных красителей

Table 3

Features of DSSC based on natural dyes						
Краситель <i>Dye</i>	η, %	V _{oc} , V	I_{sc} , mA/cm ²	FF, %	Источник Source	
Красная репа <i>Red turnin</i>	1,7	0,43	9,50	37	[19]	
Традесканция разноцветная	1,49	0,5	10,9	27	[20]	
Tradescantia Орегано Oregano	1,19	0,38	8,2	38	[19]	
Мангустин Garcinia Mangostana	1,17	0,67	2,69	63	[21]	
Garcinia Mangostana						

Эффективность органических красителей, не содержащих металлы (например, индолина), на сегодняшний день меньше, чем у металлокомплексных красителей, тем не менее теоретически они могут оказаться дешевле и иметь лучшие электронные свойства. Подбор подходящего по химическому составу электролита (табл. 2) может существенно улучшить показатели данных красителей.

Преимуществами природных красителей являются легкая добыча, отсутствие токсичности и низкая стоимость. Однако их эффективность очень мала из-за слабого взаимодействия с полупроводниковым слоем и вследствие их агрегации. В работе [19] показано, что наибольшей эффективностью среди представителей этого типа (табл. 3) обладают красители на основе пигмента красной репы.

Электролит

Долговременная стабильность СКСЭ зависит от свойств электролита, функция которого заключается в регенерации красителя и переносе положительного заряда к противоэлектроду. Электролит должен обладать следующими свойствами:

- высокой проводимостью и низкой вязкостью для быстрой диффузии электронов;
- хорошим межфазным контактом с полупроводником и противоэлектродом;
- не должен вызывать десорбцию красителя с окисленной поверхности и его деградацию;
- не должен поглощать свет в видимой области спектра [5].

Электролиты, применяемые в СКСЭ, делятся на три типа: жидкие, твердые, и квазитвердые электролиты.

Жидкие электролиты. В зависимости от используемого растворителя жидкие электролиты классифицируются как органические и ионные электролиты.

В состав органического электролита входит окислительно-восстановительная пара, органический растворитель и специальные добавки. В качестве первого компонента были исследованы различные типы пар, такие как Br^{-}/Br_3 [22], $SCN^{-}/(SCN)_2$, $SeCN^{-}/(SeCN)_2$ [23]. Однако идеальной считается пара I_3^{-}/I^{-} из-за ее хорошей растворимости, быстрой регенерации красителя, низкого поглощения света в видимой области спектра, совместимого окислительно-восстановительного потенциала и медленной кинетики рекомбинации между инжектированными электронами в полупроводнике и трийодидом (I_3).

Органический растворитель в электролите отвечает за диффузию и растворение ионов йодида/трийодида. Могут быть использованы такие соединения, как акрилонитрил, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, 3-метоксипропионитрил и *N*-метилпирролидон.

Эффективность СКСЭ зависит от концентрации окислительно-восстановительной пары и числа до-

норов растворителей. Если концентрация $I_3^-/I^$ низкая, будет трудно поддерживать требуемую электропроводность. Но если концентрация высокая, пара будет поглощать свет в видимой области.

При использовании растворителей с большим числом доноров увеличивается V_{oc} и уменьшается I_{sc} СКСЭ на их основе. Это происходит за счет более низкой концентрации трийодида, которая в свою очередь приводит к уменьшению темнового тока [24].

Фотоэлектрические свойства СКСЭ могут быть оптимизированы с помощью введения в электролит примесей. Наиболее эффективными являются следующие соединения: 4-трет-бутил-пиридин, *N*-метилбензимидазол и гуанидин тиоцианат [25]. Эти примеси адсорбируются на поверхности раздела фотоэлектрод/электролит и предотвращают рекомбинацию инжектированных электронов с ионами трийодида.

Высокая скорость испарения и утечка ограничивают долговременную стабильность СКСЭ на основе органических электролитов. Для того чтобы минимизировать эти проблемы, успешно применяются ионные жидкости. Они представляют собой группу органических солей, содержащих катионы, такие как пиридиний, имидазолий и анионы из семейства галогенидов или псевдогалогенидов. Они одновременно играют роль источника йода и растворителя. Наиболее часто используемой ионной жидкостью для СКСЭ являются N,N' бисалкилзамещенные имидазолий йодиды [26].

Проводимость ионных жидкостей и эффективность СКСЭ на их основе могут уменьшаться из-за увеличения ее вязкости, которое ограничивает диффузию зарядов. В табл. 4 представлено несколько видов ионных жидкостей.

Твердые электролиты. Утечка является основной проблемой для СКСЭ на основе жидких электролитов, поскольку она резко снижает их долговременную стабильность. В целях ее повышения были разработаны твердые электролиты [30], в которых жидкая фаза заменена полупроводником *р*-типа или материалом с дырочной проводимостью.

Запрещенная зона полупроводника *p*-типа должна быть совместима с уровнем B3MO красителя и E_{CB} полупроводника *n*-типа (TiO₂). В качестве неорганических материалов с дырочной проводимостью были использованы соединения на основе меди, такие как CuI, CuBr и CuSCN. Однако для СКСЭ выгоднее использовать органические материалы (например, *Spiro-OMeTAD*) из-за их низкой стоимости и простоты осаждения.

СКСЭ на основе твердого электролита имеют очень низкую эффективность вследствие плохого контакта с фотоэлектродом и высокой скорости рекомбинации зарядов между ним и полупроводником. Тем не менее, эффективность может быть улучшена путем введения окислительно-восстановительной пары в электролит, которая будет функ-

Эффективность СКСЭ на основе ионных электролитов Table 4

Efficiency of DSSC based on ionic electrolytes

Электролит Electrolyte	η, %	Источник Source
1-метил-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-нонафтор гексил) имидазолий <i>1-methyl-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro</i> <i>hexyl) imidazolium</i>	5,1	[27]
1-гексил-3-метилимидазолий йодид 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide	5	[28]
1-бутил-3-метилимидазолий йодид 1-butyl-3-methylimidazolium iodide	4,6	[27]
Эвтектическая смесь глицерина и холино- вого йодида Eutectic mixture of glycerol and choline iodide	3,88	[29]

Таблица 5

Таблица 4

Эффективность СКСЭ на основе материалов с дырочной проводимостью

 Table 5

 Efficiency of DSSC on the basis of materials with the hole conductivity

Электролит Electrolyte	η, %	Источник Source
CuI Spiro-OMeTAD CuSCN Полианилин Polyaniline	3,8 3,2 1,5 1,15	[31] [32] [33] [34]

ционировать как транспортная среда. Некоторые материалы с дырочной проводимостью и эффективность СКСЭ на их основе представлены в табл. 5.

Квазитвердые электролиты. Несмотря на то что проблема утечки может быть решена с помощью твердых электролитов, контакт между пористым полупроводником и материалом с дырочной проводимостью ненадежен, поскольку твердые электролиты не проникают в поры. Данная проблема была решена с использованием квазитвердых электролитов, которые состоят из полимеров и жидких электролитов. Из-за уникальной сетевой структуры полимеров квазитвердые электролиты имеют лучшую долговременную стабильность, высокую электропроводность и хороший межфазный контакт по сравнению с жидкими материалами [35].

Проводимость квазитвердых электролитов зависит от молекулярной массы и морфологии полимера, поскольку в аморфной фазе полимера наблюдается более высокая подвижность зарядов по сравнению с кристаллической фазой. Эффективность СКСЭ на основе квазитвердых электролитов (табл. 6) в сильной степени зависит от рабочей температуры, поскольку повышение температуры вызывает фазовый переход гель — раствор [28].

Противоэлектрод

Согласно принципу работы СКСЭ противоэлектрод используется в процессе регенерации электролита. Слой катализатора при этом необходим для

Таблица 6 *Table 6*

Эффективность СКСЭ на основе квазитвердых электролитов

Efficiency of DSSC based on quasi-solid electrolytes

Полимер Polymer	Растворитель Solvent	η, %	Источник Source
(Полиэтиленоксид-полипропиленоксид) триметакрилат	Этиленкарбонат + ү-бутиролактон	8,1	[36]
(Polyethylene oxide – polypropylene oxide) trimethacrylate	Ethylene carbonate + γ -butyrolactone		
Полиэтиленгликоль	Пропиленкарбонат + йодид калия, йод	7,2	
Polyethylene glycol	Propylene carbonate + potassium iodide, iodine		[37]
5-полиакриловая кислота — полиэтиленгликоль	<i>N</i> -метил-2-пирролидин + γ -бутиролактон	6,1	[57]
5-polyacrylic acid — polyethylene glycol	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidine + γ -butyrolactone		
Низкомолекулярный гель	1-гексил-3-метилимидазолий йодид, йод	5	[28]
Low molecular gel	1-hexyl-3-methylimidazolium iodide, iodine		

ускорения реакции восстановления. Эффективность противоэлектрода зависит от нескольких факторов: вида катализатора, способа его нанесения на ППП, совместимости с электролитом. Предпочтительнее использовать платину из-за высокой плотности тока обмена, хорошей каталитической активности и прозрачности. Однако обнаружено, что активность платинового катализатора в присутствии окислительно-восстановительной пары йодид/трийодид уменьшается со временем [38]. Также стоимость платины или содержащих ее соединений велика. Вследствие этого в качестве альтернативных материалов для изготовления противоэлектрода использованы графен и проводящие полимеры [1]. Однако их эффективность очень низка по сравнению с платиновым катализатором.

Заключение

Анализ, проведенный в данной работе, показал, что на сегодняшний день основными недостатками СКСЭ являются низкая эффективность и низкая стабильность. Следующие факторы ответственны за это:

- неоптимизированный темновой ток;
- низкая эффективность красителей в ближней инфракрасной области спектра;
- плохой контакт между электродами;
- высокая летучесть и вязкость электролитов;
- деградация свойств электролита вследствие поглощения ультрафиолетового излучения.

Для того чтобы повысить эффективность и стабильность СКСЭ, предлагаются следующие решения, направленные на устранение или уменьшение воздействия перечисленных факторов (при этом должен существовать компромисс между ними):

- оптимизировать морфологию полупроводника для уменьшения темнового тока;
- разработать слаболетучие и менее вязкие электролиты для повышения скорости переноса заряда;
- улучшить механический контакт между двумя электродами;
- подобрать добавки для улучшения свойств электролитов и красителей.

Список литературы

1. Andrade L., Ribeiro H. A., Mendes A. Dye-sensitized solar cells: an overview // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 2010. P. 11–20.

2. Grant C. D., Schwartzberg A. M., Smestad G. P., Kowalik J., Tolbert L. M., Zhang J. Z. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO_2 solar cells with poly(3-undecyl-2,2bi-thiophene) as a sensitizer and hole conductor // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. Vol. 522. P. 40–48.

3. **Трегулов В. В, Степанов В. А.** Исследования поверхностных состояний в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. Пенза: Изд-во ПГУ, 2011. № 3. С. 140—150.

4. Burschka J., Pellet N., Moon S. J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells // Nature. 2013. Vol. 499. P. 316–319.

5. Mehmood U., Rahman S., Harrabi K., Hussein I. A., Reddy B. V. S. Recent advances in dye sensitized solar cells // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. Article ID 974782.

6. **Grätzel M.** Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. Vol. 164. P. 3–14.

7. Hara K., Sato T., Katoh R. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells // Journal of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107, N. 2. P. 597–606.

8. Andersen N. A., Lian T. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface // Annual Review of Physical Chemistry. 2005. Vol. 56. P. 491–519.

9. Sima C., Grigoriu C., Antohe S. Comparison of the dyesensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO // Thin Solid Films. 2010. Vol. 519. P. 595–597.

10. Ito S., Ha N.-L. C., Rothenberger G. High-efficiency (7,2 %) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode // Chemical Communications. 2006. N. 38. P. 4004–4006.

11. **Gong J., Liang J., Sumathy K.** Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. N. 16. P. 5848—5860.

12. **Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J.** Comparison of dye-sensitized rutile- and ana-tase-based TiO₂ solar cell // Journal of Physical Chemistry B. 2000. Vol. 104. P. 8989–8994.

13. Liao J.-Y., He J.-W., Xu H., Kuang D.-B., Su C.-Y. Effect of TiO_2 morphology on photovoltaic performance of dye sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres // Journal of Materials Chemistry. 2012. Vol. 22, N. 16. P. 7910–7918.

14. **Palomares E., Clifford J. N., Haque S. A., Lutz T., Durrant J. R.** Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers // Journal of the American Chemical Society. 2003. Vol. 125, N. 2. P. 475–482. 15. **Kalyanasundaram K., Grätzel M.** Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity // Material Matters. 2009. P. 1–6.

16. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes // Journal of the American Chemical Society. 2004. Vol. 126, N. 39. P. 12218–12219.

17. Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R. M., Zakeeruddin S., Grätzel M. // Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: remarkable enhancement in performance through molecular design of indoline sensitizers // Angewandte Chemie International Edition. 2008. Vol. 47, N. 10. P. 1923–1927.

18. Konno A., Kumara G. R. A., Kaneko S., Onwona-Agyeman B., Tennakone K. Solid-state solar cells sensitized with indoline dye // Chemistry Letters. 2007. Vol. 36. P. 716–717.

19. Calogero G., di Marco G., Cazzanti S. Efficient dye sensitized solar cells using red turnip and purple wild Sicilian prickly pear fruits // International Journal of Molecular Sciences. 2010. Vol. 11, N. 1. P. 254–267.

20. Lai W. H., Su Y. H., Teoh L. G., Hon M. H. Commercial and natural dyes as photosensi-tizers for a water-based dye sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008. Vol. 195, N. 2–3. P. 307–313.

21. **Zhou H., Wu L., Gao Y., Ma T.** Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2011. Vol. 219, N. 2–3. P. 188–194.

22. Wang Z.-S., Sayama K., Sugihara H. Efficient eosin Y dye sensitized solar cell containing Br⁻/Br₃ electrolyte // Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109, N. 47. P. 22449–22455.

23. Bergeron B. V., Marton A., Oskam G., Meyer G. J. Dye sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators // Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109, N. 2. P. 937–943.

24. Fukui A., Komiya R., Yamanaka R., Islam A., Han L. Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006. Vol. 90, N. 5. P. 649–658.

25. **Stergiopoulos T., Rozi E., Karagianni C.-S., Falaras P.** Influence of electrolyte co-additives on the performance of dyesensitized solar cells // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6. Article 307.

26. Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J.-E., Grätzel M. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency

of dye-sensitized solar cells // Journal of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107, N. 48. P. 13280–13285.

27. Abate A., Petrozza A. A polyfluoroalkyl imidazolium ionic liquid as iodide ion source in dye sensitized solar cells // Organic Electronics. 2012. Vol. 13, N. 11. P. 2474–2478. 28. Kubo W., Kitamura T., Hanabusa K., Wada Y., Yanagida S.

28. Kubo W., Kitamura T., Hanabusa K., Wada Y., Yanagida S. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator // Chemical Communications. 2002. N. 4. P. 374–375. 29. Jhong H.-R., Wong D. S.-H., Wan C.-C., Wang Y.-Y.,

29. Jhong H.-R., Wong D. S.-H., Wan C.-C., Wang Y.-Y., Wei T.-C. A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells // Electrochemistry Communications. 2009. Vol. 11, N. 1. P. 209–211.

30. Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006. Vol. 90, N. 5. P. 549–573.

31. Meng Q.-B., Takahashi K., Zhang X.-T. Fabrication of an efficient solid-state dye sensitized solar cell // Langmuir. 2003. Vol. 19, N. 9. P. 3572–3574.

32. Fukui A., Komiya R., Yamanaka R., Islam A., Han L. The influence of acid treatment of TiO_2 porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006. Vol. 90, N. 5. P. 649–658.

33. **O'Regan B.** Large enhancement in photocurrent efficiency caused by UV illumination of the dye-sensitized heterojunction $TiO_2/RuLL'NCS/CuSCN$: initiation and potential mechanisms // Chemistry of Materials. 1998. Vol. 10, N. 6. P. 1501–1509.

34. Tan S., Zhai J., Wan M. Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solidstate dye-sensitized solar cells // Journal of Physical Chemistry B. 2004. Vol. 108, N. 48. P. 18693–18697. 35. Mohmeyer N., Wang P., Schmidt H.-W., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. Quasi-solid-state dye sensitized solar cells

35. Mohmeyer N., Wang P., Schmidt H.-W., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. Quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators // Journal of Materials Chemistry. 2004. Vol. 14, N. 12. P. 1905–1909.

36. Komiya R., Han L., Yamanaka R., Islam A., Mitate T. Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. Vol. 164, N. 1–3. P. 123–127.

37. **Wu J., Hao S., Lan Z.** A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells // Advanced Functional Materials. 2007. Vol. 17, N. 15. P. 2645–2652.

38. **Syrrokostas G.** Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2012. Vol. 103. P. 119–127.

R. M. Pecherskaya, D. Sc., Professor, V. A. Solovyev, Ph. D., Associate Professor,

S. V. Raksha, Postgraduate Student, K. O. Nikolaev, Student, nikolaev kirill10@mail.ru,

V. I. Kondrashin, Postgraduate Student: vlad kondrashin@mail.ru,

Penza State University

Dye-Sensitized Solar Cells: the Current State and Prospects

The article presents a review of the analysis of characteristics of the dye-sensitized solar cells (DSSC) and analyzes the design of DSSC, their operating principles, the materials, which are used for manufacture of the functional layers, and characteristics of the elements, depending on their properties. It also reveals the basic disadvantages of DSSC, the factors leading to their appearance, as well as solutions aimed to eliminate or reduce the impact of these factors.

Keywords: photoelectric converter, transparent conductive coating, metal-oxide semiconductor, dye, electrolyte, catalyst

Introduction

Global demand for energy resources is constantly growing, but the energy consumption, which is estimated at 13 TW, is expected to be about 23 TW by 2050. The mineral fuel, which provide 80 % of the consumed energy, becomes quickly exhausted. Furthermore, the mineral fuel combustion increases the amount of car-

bon dioxide in the atmosphere, which affects on global warming [1]. A demand for clean and renewable energy sources grows from year to year. Today, the photovoltaics is considered the most efficient technology for electricity generation.

The first photoelectric converter was developed on the base of silicon in 1954 in "Bell Laboratories" using diffusion creation of a p-n-junction in the semiconduc-

tors. Despite the fact that the conversion efficiency of light into electricity by the silicon solar elements reached 15 %, and in [2] it is reported about 20 %, the complexity of production of the pure silicon and its high cost, the use of toxic chemical agents have limited the application of photovoltaic cells of this type in the world.

Several decades ago, the listed restrictions inspired the researchers to develop cheap and environmentally friendly solar cells. In 1991 B. O'Regan and M. Gratzel developed a new type of solar cell, working on the principle of photosynthesis. The effectiveness of such converter, which is known as dye-sensitized solar cell (DSSC) or Grätzel cell, which is initially ranged from 7,1 to 7,9 % [3]. Fig. 1 (see 3-rd side of cover) schematically shows a typical structure DSSC.

On the basis of the functional layers, forming the represented structure, DSSC characteristics (coefficient of photoelectric conversion η , open-circuit voltage V_{oc} , short-circuit current I_{sc} , the fill factor *FF*, the external quantum effectiveness) dependent on the morphological properties of the semiconductors, spectroscopic properties of the dyes and electrical properties of the electrolyte.

Despite the fact that the effectiveness of DSSC is less than other thin-film solar cells (their η max is 15 % [3, 4]), they have the following advantages:

- ability to capture not only the bright light, but also the scattered radiation impinging on the solar cell at a slight angle;
- possibility of increasing of the sensitivity to a particular part of the spectrum;
- use of an inexpensive equipment and materials that do not require high purity;
- small mass and low toxicity of components production;
- high price/performance ratio.

Due to these advantages DSSC can be installed in locations, where the light incidence angle is not optimal, and other solar cells are not suitable, for example, on building glasses, the outside panels of cars, housings of cell phones. For this reason, DSSC are among the most promising types of the photovoltaic cells. The world largest companies engaged in manufacturing and distribution of the DSSC are *"Solaronix"* and *"Dyesol"*.

Principle of DSSC operation

The mechanism of charge separation in DSSC consists of the following stages:

1. The photoelectrode (transparent conductive substrate + semiconductor layer with adsorbed dye) absorbs the photons (hv), under the influence of which the electrons in the dye molecules move from the ground state (S) into the excited state (S^*).

2. Due to the difference in energy levels of the electronic states, the electrons from the excited state pass into the conduction band of the semiconductor (E_{CB}) , which results in that the dye becomes oxidized (state S^+).

3. An electronic, diffusing through the semiconductor layer, reaches the transparent conductive substrate and passes into the counter electrode.

4. The electrolyte contacting with the dye becomes electron-donor, restoring its original state.

5. The electrolyte diffuses to the counter electrode (transparent conductive substrate + catalyst layer) and restores the original state by adoption of the electrons from external circuit.

6. In addition to these processes of charge transfer and reverse processes that reduce the DSSC effectiveness may occur in the one cycle. These include:

- transfer of electrons from the semiconductor to the oxidized dye;
- recombination of the injected electrons with an electrolyte (dark current);
- transfer of electrons from the dye in the excited state to the dye in the base condition [5].

Thus, the solar energy is converted into the electrical current using the photoinduced electron injection from the excited dye into the conduction band of the semiconductor. Fig. 2 shows the DSSC energy diagram, which reveals the basic processes that occur during cell irradiation with the light (E_{Fn} – Fermi quasi-level).

In order to reduce the effect of reverse processes, take the following actions should be taken:

- charge transport in semiconductor must take place with a quantum yield [6];
- the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the dye must be lower than the bottom of the conduction band of the semiconductor E_{CB} , and the highest occupied molecular orbital (HOMO) must be greater than the reductive-oxidative potential of the electrolyte (E_{redox}) [7];
- electrons injection level into the semiconductor should be higher than the rate of electrons transition from the excited state of the dye in its base state [8].

Transparent conductive substrates

DSSC uses two glass substrates with their surfaces coated with a transparent conductive coating (TCC) as the electrodes. At DSSC manufacturing, a photosensitive semiconductor layer becomes deposited on one of these electrodes, and the catalyst — on another one. The transparency of the substrates in the visible range should be high (>80 %) to facilitate the passage of the maximum amount of light into the active region of the cell. The electrical conductivity of the substrate should be large for efficient charge transport and minimization of energy losses. These two parameters largely determine the effectiveness of DSSC.

The layer of indium oxide doped with tin (*ITO*) is often used as the transparent conductive coating, which is applied to the surface of the soda-lime-silicate glasses by magnetron sputtering. *ITO* films typically have a transmittance of more than 80 % and the top-surfaceresistance of 15...20 Ω/\Box . The main disadvantage is the high cost of *ITO* due to the scarcity of indium, so other materials should be applied to reduce the cost of DSSC manufacturing. These include: tin oxide doped with fluorine (*FTO*) or antimony (*ATO*); zinc oxide doped with aluminum (*AZO*) or gallium (*GZO*). For example, *FTO* films may have a transparency about 75 % in the visible region and a surface resistance of 8,5 Ω/\Box [9].

The polymer flexible materials with low cost can be used alternatively to the glass substrates. For example, [10] presents a the cell with the efficiency of 7,8 % on substrates of polyethylene coated with *ITO*. However, the low heat resistance limits the use of polymeric materials in DSSC.

Metal-oxide semiconductor

The semiconductor, adsorbing the dye on the surface, accepts electrons and transfers them to an external circuit of DSSC. The rate of electron transfer greatly depends on the crystal structure, morphology and surface area of the semiconductor. As the semiconductor layer DSSC uses titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO) and tin dioxide (SnO₂). However, due to the best morphological and photoelectric properties, the titanium dioxide is considered to be ideal.

In order to increase η , the semiconductor layer should consist of TiO₂ nanoparticles and have a porous structure that provides increased specific surface area of a photoelectrode. This increases the concentration of sensitizing dye and the efficiency of light collection. To form a layer with 50 % porosity, the diameter of the TiO₂ particles should be 10...30 nm for optimal layer thickness of 10 μ m [11].

The anatase is preferably to use of two crystalline phases of TiO_2 — anatase and rutile. Firstly, it has a wide band gap (3,2 eV), and chemically more stable. Secondary, electrons transfer into rutile is slower due to the high packing density of the crystal lattice. Third, the rutile absorbs less dye due to the less surface area [12].

The main cause of losses in DSSC — a recombination of the injected electrons with the electrolyte. It results in occurrence of a dark current, which leads to a reduction of photocell's efficiency. The dark current can be reduced to a minimum by the structural changes, for example, in the processing of the TiO₂ surface or use a special insulating layer.

DSSC uses various morphological patterns of TiO₂ used: hierarchical structures ($\eta = 9,35$ %), nanofibers ($\eta = 8,15$ %), nanotubes ($\eta = 8$ %), solid and hollow nanoparticles ($\eta = 7,37$ %). The maximum efficiency of DSSC based on them caused by the following factors: better absorption of a dye, high diffusing capability, fast charge transfer mechanism, and long lifetime of the electrons [13].

Another approach to reduce the recombination of charge carriers is associated with using of the insulating layer deposited on the semiconductor. Many metal oxides (ZnO, Nb₂O₅, SiO₂ and Al₂O₃) are used as an energy barrier due to their dielectric properties. These layers reduce the interaction between the electrons injected into the semiconductor and the electrolyte [14].

Dye

The function of the dye is to absorb the light and to transfer the electrons into the conduction band of the semiconductor. To be used in DSSC, the dye should:

- intensively absorb radiation in the visible range (400 to 700 nm);
- to be adsorbed on the semiconductor surface;
- be stable in an oxidized form and to be able to be restored by the electrolyte;
- be able to withstand about $\sim 10^8$ cycles of oxidation/reduction, which typically correspond to 20 years of the solar cell operation [11].

DSSC work efficiency is strongly dependent on the molecular structure of the dye. Many chemical compounds have been used for sensibilization of semi-conductors. They can be divided into the following types: metal complex, non-metallic organic and natural dyes.

Among the most metal complex dyes, the ruthenium compounds are the most effective. However, the high cost and scarcity limits its use. Efficacy of DSSCs of the different composition of the metal complex dyes and surface area are given below in table 1.

The efficiency of organic dyes which do not contain metals (e.g., indoline) are less, than the efficiency of the metal complex dyes, however in theory, they can be cheaper and have better electronic properties. Selection of a suitable chemical composition of the electrolyte (table 2) can improve the performance of the dyes.

Advantages of the natural dyes: ease of production, lack of toxicity and low cost. However, their efficiency is very low due to the weak interaction with the semiconductor layer and as a result of aggregation. In [19] it is shown, that among representatives of the dyes of this type, the most effective are the dyes based on red turnip (table 3).

Electrolyte

Long-term stability of DSSC depends on the properties of the electrolyte, which function is the regeneration of the dye and transfer of the positive charge to the counter-electrode. The electrolyte must have the following properties:

- high conductivity and low viscosity for rapid diffusion of electrons;
- good interfacial contact with the semiconductor and the counter electrode;
- should not cause desorption and degradation of dye with the oxidized surface;
- should not absorb light in the visible spectral regions [5].

The electrolytes used in DSSC are divided into three types: liquid, solid and quasi-solid.

Liquid electrolytes. Depending on the solvent, the liquid electrolytes are classified on the organic and ionic.

The composition of the organic electrolyte includes the reductive-oxidative couple, organic solvent and special additives. As the first component, the different pairs were studied, such as Br^{-}/Br_{3} [22], $SCN^{-}/(SCN)_{2}$,

SeCN⁻/(SeCN)₂ [23]. However, the ideal pair is considered to be a pair I_3^-/I^- due of its high solubility, rapid regeneration of the dye, low light absorption in the visible region of the spectrum, compatible reductiveoxidative potential and slow kinetics of recombination between the injected electrons in the semiconductor and the triiodide (I_3) . The organic solvent answers for diffusion and dissipation of ions of iodide/triiodide. There may be used: acrylic-nitrile, ethylene carbonate, propylene carbonate, 3-methoxypropionitrile and N-methylpyrrolidone. DSSC efficiency depends on the concentration of the reductive-oxidative couple and the amount of donors-solvents. If the concentration of I_3 / I^- is low, it is difficult to maintain a needed electrical conductivity. But if the concentration is high, the pair will absorb light in the visible region.

When using the solvents with a large number of donors, V_{oc} increases and I_{sc} decreases of DSSC based on them. This is caused by lower concentration of triiodide, which leads to a decrease of the dark current [24].

The photovoltaic DSSC properties can be optimized by means of addition of impurities into the electrolyte. The most effective are 4-tert-butyl-pyridine, *N*-methylbenzimidazol and guanidinium thiocyanate [25]. These impurities are adsorbed at the interface III a photoelectrode/electrolyte and prevent recombination of the injected electrons with the triiodide ions.

The high rate of evaporation and leakage limit the long-term stability of DSSC based on organic electrolytes. To minimize these problems, the ionic liquids are used for. They are organic salts containing the cations, such as pyridinium, imidazolium and halide or pseudo-halide anions. They simultaneously serve as epy solvent and epy source of iodine. The most commonly used ionic liquid is N,N'-bis-alkyl-substituted imidazolium iodides [26].

The conductivity of the ionic liquids and efficiency of DSSC based on them may decrease due to increase in viscosity, which restricts the diffusion of charges. Table 4 shows several kinds of the ionic liquids.

Solid electrolytes. The leakage is a major problem for DSSC based on the liquid electrolytes, as it dramatically reduces their long-term stability. The solid electrolytes are developed in order to improve it [30], in which the liquid phase is replaced with a semiconductor of p-type or by the material with hole conductivity.

The bandgap of *p*-type semiconductor should be compatible with the HOMO level of the dye and E_{CB} semiconductor of *n*-type (TiO₂). The compounds based on copper were used as the inorganic materials with hole conductivity, such as CuI, CuBr and CuSCN. However, it is more favorable to use the organic materials (e.g., *Spiro-OMeTAD*) because of their low cost and ease of deposition.

DSSC based on solid electrolyte have the low efficiency due to poor contact with the photoelectrode and the high rate of recombination of charges between it and the semiconductor. The efficiency can be improved by the introduction of a redox couple, which will function as a transport medium. Some materials with the hole conductivity and efficiency of DSSCs based on them are presented in table 5.

Quasi-solid electrolytes. Despite the fact that the leakage problem can be solved by using of the solid electrolytes, the contact between a porous semiconductor and a material with the hole conductivity is not reliable, since the solid electrolytes do not penetrate into the pores. The problem is solved by using the quasi-solid electrolytes, which consist of a polymer and liquid electrolyte. Due of the unique net structure of the polymer, the quasi-solid electrolytes have better long-term stability, high electrical conductivity, and good interfacial contact over the liquid materials [35].

The conductivity of the quasi-solid electrolytes depend on molecular weight and morphology of a polymer, as a higher mobility of the charge is observed in the amorphous phase of the polymer, as compared to the crystalline phase.

The efficiency of DSSC based on quasi-solid electrolytes (table 6) strongly depends on the operating temperature, since the temperature rise causes a gel-solution phase transition [28].

Counter-electrode

According to the principle of DSSC work, the counter-electrode is used in the regeneration of the electrolyte. The layer of catalyst is required to accelerate recovery. The effectiveness of the counter-electrode depends on the type of catalyst, applying method, compatibility with the electrolyte. It is preferable to use platinum because of the high density of current exchange, good catalytic activity and transparency. However, it was found, that the activity of the platinum catalyst in the presence of the redox couple iodide/triiodide decreases in course of time [38]. Also, the cost of platinum or its compounds is high. Consequently, the graphite and conducting polymers were used as alternative materials of counter-electrode manufacturing [1]. However, their efficiency is very low in comparison with the platinum catalyst.

Conclusion

The analysis given in this study showed that the main disadvantages of DSSC are low efficiency and stability. The following features are responsible for this:

- unoptimized dark current;
- low efficiency of the dyes in the near infrared spectrum;
- bad connection between the electrodes;
- high volatility and viscosity of the electrolyte;
- degradation of properties of the electrolyte due to the absorption of UV radiation.

To improve the efficiency and stability of DSSC, a number of solutions to eliminate or reduce the impact of these factors were offered (there must be a compromise between them):

• optimize the morphology of the semiconductor to reduce the dark current;

- develop a low volatile and less viscous electrolytes to improve the velocity of charge transfer;
- improve the mechanical contact between the two electrodes;
- select the additives for improving the properties of electrolytes and dyes.

References

1. Andrade L., Ribeiro H. A., Mendes A. Dye-sensitized solar cells: an overview, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2010, pp. 11–20.

2. Grant C. D., Schwartzberg A. M., Smestad G. P., Kowalik J., Tolbert L. M., Zhang J. Z. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO_2 solar cells with poly(3-undecyl-2,2bithiophene) as a sensitizer and hole conductor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. vol. 522, pp. 40–48.

3. **Tregulov V. V., Stepanov V. A.** Issledovanija poverhnostnyh sostojanij v fotojelektricheskih preobra/.ovateljah solnechnoj jenergii na osnove geterostruktury CdS/Si(p), *Izvestija vysshih* uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region. Fiziko-matematicheskie nauki, 2011, no. 3, pp. 140–150 (in Russian).

4. Burschka J., Pellet N., Moon S. J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 2013. vol. 499, pp. 316–319.

5. Mehmood U., Rahman S., Harrabi K., Hussein I. A., Reddy B. V. S. Recent advances in dye sensitized solar cells, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, article ID 974782.

6. Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, *A: Chemistry*, 2004, vol. 164, pp. 3–14.

7. Hara K., Sato T., Katoh R. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 2, pp. 597–606.

8. Andersen N. A., Lian T. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2005, vol. 56, pp. 491–519.

9. Sima C., Grigoriu C., Antohe S. Comparison of the dyesensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 519, pp. 595–597.

10. Ito S., Ha N.-L. C., Rothenberger G. High-efficiency (7,2 %) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode, *Chemical Communications*, 2006, no. 38, pp. 4004–4006.

11. Gong J., Liang J., Sumathy K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, no. 16, pp. 5848–5860.

 Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cell, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, pp. 8989–8994.
 Liao J.-Y., He J.-W., Xu H., Kuang D.-B., Su C.-Y. Ef-

13. Liao J.-Y., He J.-W., Xu H., Kuang D.-B., Su C.-Y. Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye sensitized solar cells: nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 16, pp. 7910–7918.

14. Palomares E., Clifford J. N., Haque S. A., Lutz T., Durrant J. R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, no. 2, pp. 475–482.

15. Kalyanasundaram K., Grätzel M. Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity, *Material Matters*, 2009, pp. 1–6.

16. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 39, pp. 12218–12219.

17. Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R. M., Zakeeruddin S., Grätzel M. Organic dye-sensitized ionic liquid based solar cells: remarkable enhancement in performance through molecular design of indoline sensitizers, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, no. 10, pp. 1923–1927. Konno A., Kumara G. R. A., Kaneko S., Onwona-Agyeman B., Tennakone K. Solid-state solar cells sensitized with indoline dye, *Chemistry Letters*, 2007, vol. 36, pp. 716–717.
 Calogero G., di Marco G., Cazzanti S. Efficient dye sen-

19. Calogero G., di Marco G., Cazzanti S. Efficient dye sensitized solar cells using red turni p and purple wild Sicilian prickly pear fruits, *International Journal of Molecular Sciences*, 2010, vol. 11, no. 1, pp. 254–267.

20. Lai W. H., Su Y. H., Teoh L. G., Hon M. H. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, vol. 195, no. 2–3, pp. 307–313.

21. Zhou H., Wu L., Gao Y., Ma T. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 219, no. 2–3, pp. 188–194.

22. Wang Z.-S., Sayama K., Sugihara H. Efficient eosin Y dye sensitized solar cell containing Br⁻/Br₃ electrolyte, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 47, pp. 22449–22455.

23. Bergeron B. V., Marton A., Oskam G., Meyer G. J. Dye sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 2, pp. 937–943.

24. Fukui A., Komiya R., Yamanaka R., Islam A., Han L. Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, vol. 90, no. 5, pp. 649–658.

25. Stergiopoulos T., Rozi E., Karagianni C.-S., Falaras P. Influence of electrolyte coadditives on the performance of dye-sensitized solar cells, *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, article 307.

26. Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J.-E., Grätzel M. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107. no. 48, pp. 13280–13285.

27. Abate A., Petrozza A. A polyfluoroalkyl imidazolium ionic liquid as iodide ion source in dye sensitized solar cells, *Organic Electronics*, 2012, vol. 13, no. 11, pp. 2474–2478.

28. Kubo W., Kitamura T., Hanabusa K., Wada Y., Yanagida S. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator, *Chemical Communications*, 2002, no. 4, pp. 374–375. 29. Jhong H.-R., Wong D. S.-H., Wan C.-C., Wang Y.-Y.,

 29. Jhong H.-R., Wong D. S.-H., Wan C.-C., Wang Y.-Y., Wei T.-C. A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, no. 1, pp. 209–211.
 30. Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y. Review of re-

30. Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, vol. 90, no. 5, pp. 549–573.

 Meng Q.-B., Takahashi K., Zhang X.-T. Fabrication of an efficient solid-state dye sensitized solar cell, *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 9, pp. 3572–3574.
 Fukui F., Komiya R., Yamanaka R., Islam A., Han L. The

32. Fukui F., Komiya R., Yamanaka R., Islam A., Han L. The influence of acid treatment of TiO_2 porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, vol. 90, no. 5, pp. 649–658.

33. **O'Regan B.** Large enhancement in photocurrent efficiency caused by UV illumination of the dye-sensitized heterojunction TiO₂/RuLL'NCS/CuSCN: initiation and potential mechanisms. *Chemistry of Materials*, 1998, vol. 10, no. 6, pp. 1501–1509.

34. Tan S., Zhai J., Wan M. Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solid-state dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 48, pp. 18693–18697.

Suite dye solar cells, board of prosted commany b, 2004, vol. 108, no. 48, pp. 18693–18697.
35. Mohmeyer N., Wang P., Schmidt H.-W., Zakeeruddin S. M., Grätzel M. Quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1,3:2,4-di-O-benzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, vol. 14, no. 12, pp. 1905–1909.

36. Komiya R., Han L., Yamanaka R., Islam A., Mitate T. Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: Chemistry, 2004, vol. 164, no. 1–3, pp. 123–127.

37. Wu J., Hao S., Lan Z. A thermoplastic gel electrolyte for stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Advanced Func-tional Materials*, 2007, vol. 17, no. 15, p. 2645–2652.

38. Syrrokostas G. Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, vol. 103, pp. 119–127.

Г. А. Мустафаев, д-р техн. наук, проф., **Д. Г. Мустафаева**, канд. техн. наук., доц., e-mail: dzhamilya79@yandex.ru, ФГБОУ ВПО "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет)", г. Владикавказ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАДЕЖНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ПАРАМЕТРА-КРИТЕРИЯ ГОДНОСТИ

Поступила в редакцию 13.10.2015

Показана возможность минимизации продолжительности испытаний без потери необходимой информации построением математической модели зависимости показателя работоспособности изделия от времени. Оценка наработки пленочных преобразователей основана на прогнозировании изменения параметра-критерия годности за пределы испытаний с помощью расчетной модели, опирающегося на экспериментальные данные.

Ключевые слова: прогнозирование, испытание, параметр, модель, фактор, функция, сопротивление, время, свойство, изменение

Введение

Оптимизация испытаний влияет на все этапы создания изделий. Во-первых, одним из основных требований к созданию новых приборов в современных условиях является сокращение их сроков разработки и освоения. Долговечность приборов всех классов постоянно повышается и информация о сроках их службы необходима разработчику, определение же долговечности занимает значительный процент времени от срока разработки приборов. Следовательно, сокращение испытаний позволяет уменьшить срок разработки изделий. Во-вторых, повышается оперативность информации о качестве изделий, которую наиболее полно можно получить по результатам испытаний. Уменьшение времени испытаний повышает оперативность получения данных о состоянии изделий и результатах разработки, тем самым повышая эффективность функционирования технологии производства преобразователей. В-третьих, при сокращении испытаний строятся математические модели испытаний — зависимость работоспособности изделий от времени и воздействующих факторов. Подобные модели оказывают существенную помощь разработчику. В-четвертых, минимизация продолжительности испытаний позволяет получить экономический эффект. Сокращение длительности испытаний в несколько раз приводит к значительной экономии различного вида затрат.

Минимизация продолжительности испытаний

Для минимизации продолжительности испытаний без потери необходимой информации следует построить математическую модель зависимости показателей работоспособности изделия от времени.

При анализе влияния внешних воздействующих факторов на работоспособность изделия требуется провести испытания и определить, как зависит состояние прибора от этих факторов, вызовут ли они отказ прибора или снизят его работоспособность,

сможет ли прибор функционировать при воздействии данного фактора и т. п. Среди подобного вида испытаний наиболее объемными являются механические и климатические. Их проводят на ограниченном интервале времени при различных уровнях воздействия внешних факторов, после чего принимают решение о способности изделия выдержать эти воздействия. Здесь целесообразно строить многофакторную математическую модель зависимости показателей работоспособности изделий от воздействующих факторов. Испытания на надежность и долговечность являются наиболее дорогостоящими. Это связано с длительностью испытаний и возрастанием стоимости с увеличением их продолжительности. Сокращение в несколько раз времени испытаний существенно снижает их стоимость.

Таким образом, при анализе результатов испытаний необходимо, прежде всего, построить математическую модель зависимости показателей работоспособности изделий от времени и воздействующих факторов. При испытании же во времени, кроме того, необходимо минимизировать их продолжительность.

Существуют два основных направления, позволяющие сократить испытания изделий — первое связано с прогнозированием изменения параметров изделий во времени и оценкой момента наступления отказа, второе — с организацией форсированных испытаний, при которых внешние воздействия больше допустимых. В этом случае ускоряются процессы старения, время наступления отказов и сокращается длительность испытаний.

Сокращение времени испытаний с помощью прогнозирования, а также использования форсированных режимов основано на следующем. Всякое изделие имеет конечный срок службы (ресурс), при приближении к которому работоспособность и свойства изделия ухудшаются. Ухудшение свойств определяется процессами старения, происходящими в материалах и узлах изделий. Старение материалов вызвано процессами самопроизвольного изменения во времени их физико-механических и химических свойств, возникающего из-за термодинамической неравновесности исходного состояния. Их характер и интенсивность зависят как от внешних факторов (температуры, давления, механических воздействий), так и от внутреннего состояния материала (наличия внутренних механических напряжений, примесей).

Характерной особенностью материалов и изделий на их основе является высокая чувствительность поверхности к физическим условиям и химической природе окружающей среды, а также к примесям, неоднородностям и дефектам структуры [1-3]. Влияние состояния поверхности на его свойства проявляется в основном в появлении поверхностной проводимости и поверхностной рекомбинации. Влияние примесей и дефектов структуры, возникающих в материале вследствие воздействия внешних факторов и взаимодействия с окружающей средой, в ряде случаев может определять весь механизм старения. Рассматривая появление примесей и дефектов в рабочей области прибора как результат их диффузии из нерабочего объема или через поверхность, удается описать многие явления, характерные для процессов старения материалов и изделий.

В общем случае процесс прогнозирования математически можно описать следующим образом:

$$y(t_{i+1}) = W(t_i),$$

где W — оператор (модель) прогнозирования; t_i — время контроля параметра прибора y(t).

Подобная трактовка прогнозирования основана на том, что последующие состояния изделия в значительной степени определяются предыдущим состоянием. Это и является основной предпосылкой для успешного прогнозирования изменения состояния изделий в период испытаний [4, 5].

Прогнозирование тем точнее, чем точнее выявлен механизм изменения состояния изделия и чем точнее он описан оператором (моделью) прогнозирования *W*.

Поскольку оценку состояния изделия осуществляют количественно по значениям изменяющихся во времени параметров, в качестве модели прогнозирования берут математическую модель. Так как основным параметром при прогнозировании является время t, то математическую модель выражают как функцию времени W(t).

Для более детальной оценки нужно проводить предварительные испытания изделий продолжительностью *T*, значение которой определяется поставленной задачей и сроком прогнозирования.

Оценка наработки пленочных преобразователей. Эта оценка основана на прогнозировании изменения параметра-критерия годности (ПКГ) за пределы испытаний с помощью расчетных моделей, опирающихся на экспериментальные данные.



Рис. 1. Зависимость сопротивления преобразователя в течение испытаний

Fig. 1. Dependence of the resistance of a transducer during the tests

В качестве ПКГ выбрано сопротивление пленочных преобразователей, которое контролировалось и вычислялось в течение испытаний (рис. 1).

Характер зависимости R = f(t) по результатам испытаний имеет вид

$$R = R_0 + 10^2 (\alpha + \beta t)^{-1},$$

где α и β — константы; R — прогнозируемый параметр; R_0 — сопротивление до воздействия электрической нагрузки; t — время.

Методика прогнозирования предполагает такой переход от параметров R и t к переменным ζ и τ , после которого зависимость R(t), вообще говоря, нелинейная, становится линейной.

Построение прогнозирующей функции (ПФ) состоит из следующих шагов:

- графического представления в переменных R и результатов измерений $R_1, R_2, ..., R_n$ сопротивления в моменты времени $t_1, t_2, ..., t_n$ соответственно;
- выбора функций ζ(R) и τ(t), наилучшим образом соответствующих последовательности точек (R_i, t_i), i = 1, ..., n:

$$\zeta = \frac{1}{R}, \quad \tau = \frac{1}{t}, \quad R' = R - R_0;$$

 вычисления неизвестных коэффициентов α и β и оценки качества ПФ.

Для выбранной предполагаемой зависимости R(t) и соответствующей ей пары функций $\zeta(R)$ и $\tau(t)$ вычисляются коэффициенты α и β по следующим формулам:

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^{n} \tau_i \zeta_i - n \overline{\tau} \overline{\zeta}}{\sum_{i=1}^{n} \tau_i^2 - n \overline{\tau}^2}, \quad \alpha = \overline{\zeta} - \beta \overline{\tau},$$

где
$$\overline{\tau} = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \tau_i, \ \tau_i = \tau(t_i), \ \overline{\zeta} = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \zeta_i, \ \zeta_i = \zeta(R_i).$$

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 2, 2016 —



Рис. 2. Прогнозирующая функция Fig. 2. Prediction function

Качество полученной П Φ оценивается по коэффициенту детерминации r, который вычисляется по формуле

$$r = \beta \frac{S_{\tau}}{S_{\zeta}},$$
$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \tau_{i}^{2} - \overline{\tau^{2}}}, S_{\zeta} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \zeta_{i}^{2} - \overline{\tau^{2}}}$$

На рис. 2 представлена прогнозирующая функция:

$$\zeta(R) = \alpha + \beta \tau(t).$$

Прогнозирующая функция имеет линейный характер зависимости. Полученная прогнозирующая функция признается удовлетворительной.

Заключение

Оценка наработки пленочных преобразователей, основанная на прогнозировании изменения параметра-критерия годности (сопротивление пленочных преобразователей) за пределы испытаний с помощью расчетной модели, опирающегося на экспериментальные данные, позволяет оптимизировать время проведения испытаний. Проведенные исследования показали возможность прогнозирования наработки пленочных преобразователей по изменению параметра-критерия годности в соответствии с предложенной моделью.

Список литературы

1. Смирнов И. А., Тамарченко В. И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.: Наука, 1977. 151 с.

2. **Таиров Ю. М., Цветков В. Ф.** Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. СПб.: Лань, 2002. 423 с.

3. **Тугов Н. М., Глебов Б. А., Чарыков Н. А.** Полупроводниковые приборы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 576 с.

4. Груничсв А. С., Однодушнов А. В., Якимов П. Ф. Обеспечение надежности радиоэлектронной аппаратуры и комплектующих изделий при эксплуатации. М.: Советское радио, 1976. 240 с.

5. Гаспаров Д. В., Голикович Т. А., Мозгалевский А. В. Прогнозирование технического состояния и надежности радиоэлектронной аппаратуры. М.: Советское радио, 1974. 224 с.

G. A. Mustafayev, Professor, **D. G. Mustafayeva**, Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

Reliability Prediction of Film Converters by the Changes of the Parameter-Validity Criterion

The authors demonstrated feasibility of minimization of test duration without losing any of the required information by construction of a mathematical model of the dependence of the functionality of a product on time. They also conducted analysis of the effect of time of testing on the stages of development of products and considered possible directions allowing them to accelerate the tests of products. Assessment of the state of a product was carried out to quantify the values of the time-varying parameters. The main parameter in forecasting is time, and the mathematical model was expressed as a function of time. Evaluation of development of the film converters based on forecasting of changes in the validity criterion parameter in the periods extending beyond the time of tests will be done with the help of the computational model based on the experimental data. The validity criterion was selected as a parameter for the resistance film converters. A technique was developed for forecasting reliability of the film converters with a predictive function based on the linear character of the dependence.

Keywords: forecasting, test, parameter, model, factor, function, resistance, time, property, change

Introduction

где $S_{\tau} =$

Optimization of testing influences on the steps of products' creation. Firstly, one of the basic requirements for creation of the new devices is reduction of term of their design and development. The durability of the instruments constantly increases, and the developers require an information on the period of its service life. Definition of longevity needs a significant percentage of the development period. Consequently, reducing of the testing time can reduce the development time of products. Second, the efficiency of information on the quality of products increases, that best can be obtained on the test results. Reducing of the testing time increases the efficiency of data on the status and results of product development, increasing the efficiency of technology of transducers production. Third, the mathematical models become built at reducing of the testing time — the dependence of products' performance on time and influencing factors. Such models provide assistance to the developer. Fourthly, minimization of the testing time allows to obtain economic benefits. Reduction of the testing time in several times results in significant savings on costs.

Minimization of the testing time

A mathematical model of performance indicators of the product depending on the time should be built to minimize the duration of the tests without information losses. In analyzing the impact of external factors on the performance of the product it is required to make tests and to determine how does the state of the device depends on them, whether they will cause failure of the device or reduce its efficiency, whether the device can function under the influence of this factor, etc. Among these tests, the most bulky complex are mechanical and climatic. They are carried out in a limited time interval at different levels of exposure of the external factors and then make a decision about the ability of the product to withstand these impacts. It is advisable to build a multifactor mathematical model based of dependence of indicators of products' performance from influencing factors. The tests on the reliability and durability are the most expensive. This is related to the duration of the tests and increase of the cost with the increase in their duration. Reduction of the testing time in several times significantly reduces the costs. In the analysis of the test results it is necessary, first of all, to build a mathematical model of the dependence of the performance indicators of the product from the time and influencing factors. When tested in time, moreover, it is necessary to minimize their length.

There are two main ways that allow reduce the testing time — the first is related to the prediction of changes in the parameters of products in time and estimation of occurrence of the failure, the second is related with the organization of the forced testing, in which the external influences are over the warrantable. In this case, the aging processes and the time of occurrence of the failures become accelerated, and the duration of the testing decreases. Reducing of the testing time by a prediction, use of the forced modes are based on the following. Every product has a finite life time (resource), the performance and properties of the product deteriorate when approach to it. The deterioration of the properties determined by the processes of aging, occurring in materials and components of the products.

The aging of materials is caused by the spontaneous change in time of their physical, mechanical and chemical properties, arising from the thermodynamic disequilibrium of the original state. Their nature and intensity depend on external factors (temperature, pressure, mechanical influences), and the internal state of the material (presence of the internal stresses, impurities). A characteristic feature of the materials and products based on them is the high sensitivity of the surface to the physical conditions and the chemical nature of the environment, as well as to the impurities, inhomogeneities and defects in the structure [1-3]. The influence of the surface on its properties is generally manifested in the appearance of the surface conductivity and in the recombination. The influence of impurities and structural defects that appear in the material due to the impact of external factors and interaction with the environment, in some cases may determine the mechanism of aging. Considering the occurrence of impurities and defects in the working area of a device as a result of its diffusion from non-working volume or through the surface, the phenomena typical for aging of the materials and products can be described.

In general case, the prediction can be described mathematically as follows:

$$y(t_{i+1}) = W(t_i),$$

where W — the operator (model) of forecasting; t_i — control time of the device's parameter y(t).

This interpretation is based on the fact that the next states of a product are largely determined by the previous state. This is the basic prerequisite for predicting of changes in the state of products during the tests [4, 5].

Forecasting is more accurate, than the mechanism of changes in the state the product is more accurately identified and then it is more accurately described by the operator (model) of forecasting W.

Since the assessment of the product's state is carried out to quantitatively by the values of time-varying parameters, a mathematical model is usually taken as the forecasting model. Since the main parameter in predicting is a time t, it is expressed as a function of time W(t).

For a more detailed assessment, the preliminary tests of products should be carried out with a duration T, which is defined by forecasting aim and time.

Evaluation of the film converters' lifelength. This assessment is based on the prediction of the parameter-criterion of validity (PCV) outside of the tests with the use of the calculation models, based on experimental data.

The resistance of film converters, which is monitored and calculated during the tests (fig. 1) was selected as PCV.

The dependence of R = f(t) on the results of the test has the view:

$$R = R_0 + 10^2 (\alpha + \beta t)^{-1},$$

where α and β — the constants; R — the estimated parameter; R_0 — the resistance before affection of the electrical load; t — time.

The forecasting technique involves the transition from the parameters R and t to the variables ζ and τ , after which the dependence R(t) is, generally speaking, non-linear, becomes linear.

Building of a predictive function (PF) consists of the following steps:

• a graphical representation of the variables R and measurement results $R_1, R_2, ..., R_n$ of the resistance to the moments $t_1, t_2, ..., t_n$, respectively;

• selection of the functions $\zeta(R)$ and $\tau(t)$, the best suited to a sequence of points (R_i, t_i) , i = 1, ..., n:

$$\zeta = \frac{1}{R'}, \quad \tau = \frac{1}{t}, \quad R' = R - R_o;$$

• calculation of the unknown coefficients α and β , evaluation of quality of the PF.

For the selected intended dependence R(t) and the pair of functions $\zeta(R)$ and $\tau(t)$ corresponding to it, the coefficients α and β are calculated by the formulas:

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^{n} \tau_i \zeta_i - n \overline{\tau} \overline{\zeta}}{\sum_{i=1}^{n} \tau_i^2 - n \overline{\tau}^2}, \quad \alpha = \overline{\zeta} - \beta \overline{\tau},$$

where $\overline{\tau} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \tau_i$, $\tau_i = \tau(t_i)$, $\overline{\zeta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \zeta_i$, $\zeta_i = \zeta(R_i)$.

The quality of the obtained PF is estimated by the coefficient of determination r, which is calculated by the formula

$$r = \beta \frac{S_{\tau}}{S_{\zeta}},$$

where $S_{\tau} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \tau_i^2 - \overline{\tau^2}}, S_{\zeta} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \zeta_i^2 - \overline{\zeta^2}}.$

Fig. 2 shows the predictive function:

$$\zeta(R) = \alpha + \beta \tau(t).$$

The predictive function is linear, and it is recognized as satisfactory.

Conclusion

Evaluation of the film converters' lifelength is based on the prediction of changes of the criterion of validity parameter (resistance of film converters) beyond the tests using computational model based on experimental data allows to optimize the testing time. The studies have shown the ability to predict the film converters' lifelength by changing of the criterion of validity in accordance with the proposed model.

References

1. **Smirnov I. A., Tamarchenko V. I.** Jelektronnaja teploprovodnost' v metallah i poluprovodnikah. Leningrad: Nauka, 1977. 151 p.

2. **Tairov Ju. M., Cvetkov V. F.** *Tehnologija poluprovodnikovyh i dijelektricheskih materialov.* Sankt-Peterburg: Lan', 2002. 423 p.

423 p.
3. Tugov N. M., Glebov B. A., Charykov N. A. Poluprovodnikovye pribory. Moscow: Jenergoatomizdat, 1990. 576 p.
4. Grunichev A. S., Odnodushnov A. V., Jakimov P. F.

4. Grunichev A. S., Odnodushnov A. V., Jakimov P. F. Obespechenie nadezhnosti radiojelektronnoj apparatury i komplektujushhih izdelij pri jekspluatacii. Moscow: Sovetskoe radio, 1976. 240 p.

5. Gasparov D. V., Golikovich T. A., Mozgalevskij A. V. Prognozirovanie tehnicheskogo sostojanija i nadezhnosti radiojelektronnoj apparatury. Moscow: Sovetskoe radio, 1974. 224 p.

УДК 621.38

Ю. Л. Шиколенко, аспирант, Д. Г. Лапин, аспирант, А. Н. Антонович, аспирант, e-mail: d.hrizantemmma@yandex.ru,

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЯЧЕЙКАХ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ ПАМЯТИ МЕТОДИКОЙ КОНТАКТНОЙ СКАНИРУЮШЕЙ ЕМКОСТНОЙ МИКРОСКОПИИ

Поступила в редакцию 10.11.2015

Представлен обзор причин и физических механизмов возникновения деградационных процессов в ячейках энергонезависимой памяти. Проведены исследования деградационных процессов в ячейках памяти на протяжении их жизненного цикла. На основе анализа высокочастотных вольт-фарадных характеристик показана возможность диагностики эффекта накопления избыточных основных/неосновных носителей заряда в ячейках памяти.

Ключевые слова: ячейка энергонезависимой памяти, контактная сканирующая емкостная микроскопия, дефекты оксида, плавающий затвор

Введение

К настоящему времени создано множество типов памяти с различными принципами функционирования. Компании-производители разрабатывают собственные элементы хранения памяти исходя из требований к энергопотреблению, топологическим нормам и функциональным возможностям изделия. На степень надежности ячейки памяти оказывают влияние дефекты различного рода [1]. Каждый из дефектов провоцирует развитие деградационных процессов, протекающих в ячейке памяти, что приводит к изменениям ее выходных характеристик.

Для повышения качества производства элементов памяти, улучшения их эксплуатационных характеристик необходимо развитие методов диагностики электрофизических параметров элементов хранения энергонезависимой памяти, позволяющих определять дефекты и исследовать особенности протекания деградационных процессов в ячейках памяти ИМС.

Деградационные процессы в ячейках памяти

Многократное перепрограммирование ячеек энергонезависимой памяти может привести к деградации диэлектрика и границ раздела оксид-полупроводник.

При продолжительной деградации оксида возможна резкая потеря изолирующих свойств. Пробой происходит в момент, когда накопленные повреждения превышают критические параметры оксида (рис. 1).

Накопление нейтральных электронных ловушек способствует формированию кластеров ловушек, приводящих в конечном итоге к образованию канала пробоя (*breakdown path*) между анодом и катодом [2]. Предполагается, что ловушки заряда генерируются внутри оксида в случайных участках пространства. Значение заряда, необходимого для пробоя диэлектрика, рассчитывается по формуле

$$N_{PE} = \frac{Q_{BD}A_{inj}}{\Delta V_{FG}C},\tag{1}$$

где N_{PE} — число циклов записи/стирания до наступления пробоя; ΔV_{FG} — смещение напряжения между состояниями логических "0" и "1". Стандартным значением для оксида кремния считается его удельный заряд $Q_{BD} = 10$ Кл/см² [3].

Процессы деградации подобного рода способствуют изменению области накопленного заряда на плавающем затворе ячеек памяти.

Выходу ячеек памяти из строя может способствовать эффект избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда на плавающем затворе.

Неконтролируемое изменение заряда на плавающем затворе в большую или меньшую сторону может стать причиной изменения уровня порогового напряжения транзистора и привести к ошиб-





кам интерпретации хранимой информации. Явление данного рода связано с эффектом избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда в ячейках (эффекты *charge-loss* и *charge-gain*).

Эффект избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда в ячейках памяти может быть спровоцирован различными причинами [1]:

- собственное изменение заряда;
- изменение заряда через дефекты оксида;
- изменение заряда через нежелательную примесь;
- изменение заряда через слой оксид—нитрид оксид;
- изменение заряда путем генерации из ловушек;
- потеря заряда вследствие циклически индуцированного разрушения диэлектрика.

Исследование области накопленного заряда и эффекта избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда выполнено методикой контактной сканирующей емкостной микроскопии (КСЕМ).

Методика КСЕМ

Методика КСЕМ реализована на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) ИНТЕГРА производства компании НТ МДТ. В состав измерительной системы входят СЗМ, вкладыш для емкостных измерений AU030NTF, внешний блок, подложки с электрическим контактом.

В процессе измерений проводящий зонд C3M находится в контакте с поверхностью полупроводника, покрытого слоем диэлектрика. Через омический контакт к полупроводнику приложено некоторое постоянное напряжение V_{dc} . Емкость системы зонд—диэлектрик—полупроводник зависит от V_{dc} .

Производителем реализовано два способа измерения дифференциальной емкости dC/dV в методе КСЕМ.

При измерении дифференциальной емкости dC/dV первым способом в каждой точке области сканирования оцифровывается выходной высокочастотный (10 МГц) сигнал СЗМ (U_{out}) при двух значениях постоянной составляющей напряжения на образце, которые связаны с параметрами *Bias Voltage* (напряжение смещения V_{bv}) и dV (изменение постоянной составляющей напряжения на образце) следующим образом [4]:

$$V_{dc}^{(1)} = V_{bv} - dV, \quad V_{dc}^{(2)} = V_{bv} + dV,$$
 (2)

при этом

$$U_{out} \approx C(V) + \text{const.}$$
 (3)

При вычитании двух полученных значений, определяется величина, пропорциональная дифференциальной емкости dC/dV:

$$U_{out}(V_{dc} + dV) - U_{out}(V_{dc} - dV) \approx (C(V_{dc} + dV) + + \text{const}) - (C(V_{dc} + dV) + \text{const}) \approx \frac{dC}{dV}(V_{dc}).$$
(4)

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 18, № 2, 2016 –

При измерениях вторым способом на зонд с генератора подается низкочастотный (0,3 кГц) сигнал с амплитудой, равной значению dV. Этот сигнал поступает на вход синхронного детектора, обрабатывается и на выход выдаются два сигнала dC/dV (phase) и dC/dV (Msin). Сигнал dC/dV (phase) характеризует запаздывание сигнала при прохождении через образец, dC/dV (Msin) — характеризует изменение амплитуды сигнала при прохождении через образец.

Проведение измерений сигнала dC/dV вторым способом существенно увеличивает скорость регистрации величины dC/dV, и позволяет определить по ее свойствам тип и степень легирования полупроводниковой структуры.

Определение области накопленного заряда на плавающем затворе ячеек памяти

Для оценки влияния числа циклов перепрограммирования на область накопленного заряда разработан макет. Макет позволяет проводить многократное перепрограммирование внутренней памяти ИМС одинаковой битовой последовательностью, тем самым подвергая воздействию одни и те же ячейки памяти. При этом осуществляется контроль числа циклов перепрограммирования.

С использованием разработанного макета три образца ИМС были перепрограмированы 50 000, 100 000 и 200 000 раз. При этом после 200 000 циклов перепрограммирования образец перестал функционировать.

Для определенной ячейки памяти на каждом из образцов получено распределение сигнала dC/dV (*phase*) (рис. 2, см. третью сторону обложки).

Анализ полученных результатов показал, что многократное перепрограммирование ячеек энергонезависимой памяти (ЭНП) приводит к существенному изменению области накопленного заряда в плавающем затворе (ПЗ).

Исследование эффекта избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда в ячейках памяти

Для диагностики ячеек памяти, подверженных эффекту избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда, методом КСЕМ были получены высокочастотные кривые C-Vдля четырех ячеек памяти, две из которых считывались некорректно (рис. 3).

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных (рис. 3) *С*—*V*-характеристик показал схожесть их поведения.

Экспериментальные C-V-зависимости для ячеек 3 и 4 (информация, хранимая в ячейках, интерпретируется некорректно) смещены соответственно влево и вправо от кривой $C_1(V)$ (ячейка записана, функционирует корректно). Это свидетельствует о пониженном (для ячейки 3) и повышенном



Рис. 3. Экспериментальные высокочастотные кривые C-VFig. 3. Experimental high-frequency curves C-V

(для ячейки 4) уровне заряда на ПЗ, об изменении уровня порогового напряжения транзистора, и как следствие, о нарушении корректной интерпретации хранимой в ячейках информации, вызванном эффектами избыточного накопления основных/неосновных носителей заряда.

Заключение

Многократное перепрограммирование энергонезависимой памяти приводит к усилению деградационных процессов в диэлектриках, к росту числа ловушек заряда, усилению туннельного тока и к росту постоянной компоненты тока утечки, а также способствует неконтролируемому изменению заряда на плавающем затворе, что в конечном счете может привести к потере работоспособности ячейки памяти.

Проведенные в работе исследования показали возможность диагностики дефектных ячеек памяти с использованием методики КСЕМ.

Список литературы

1. **Brewer J., Gill M.** Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2008. P. 445–591.

2. Naruke K., Taguchi S., Wada M. Stress Induced Leakage Current Limiting to Scale Down EEPROM Tunnel Oxide Thickness // IEEE IEDM Tech. Dig. 2012. Dec. P. 101–124.

3. **Ning T. H.** Hot — Electron Emission from Silicon into Silicon Dioxide // Solid — State Electronics. 2009. P. 12–34.

4. Инструкция "Контактная сканирующая емкостная микроскопия". Компания НТ МДТ [Официальный сайт]. URL: http://www.ntmdt.ru/support.html (дата обращения: 1.04.2015).

Yu. L. Shikolenko, Postgraduate Student, d.hrizantemmma@yandex.ru, D. G. Lapin, Postgraduate Student, A. N. Antonovich, Postgraduate Student,

Moscow State University of Information Technologies, Radioengineering and Electronics

Research of the Degradation Processes in the Flash Memory Cells by the Methods of Contact Scanning Capacitance Microscopy

Improvement of the quality and characteristics of the memory cells requires development of various methods for diagnostics of their physical parameters. The main aim of such methods is to detect the memory cells' defects. The article presents a review of the causes and physical mechanisms of the degradation processes in the memory cells during their life cycle. It demonstrates feasibility of diagnostics of the effect of accumulation of the excessive majority/minority charge carriers on the basis of analysis of the high frequency capacity-voltage characteristics.

Keywords: Flash memory cell, contact scanning capacitance microscopy, oxide's defects floating gate

Introduction

There are many types of memories with various operating principles. The producers develop their own memory storage elements, proceeding from the energy saving principles, topological standards and functionalities of the products.

The degree of reliability of a memory cell is influenced by various defects [1]. Each of the defects provokes development of the degradation processes in a memory cell, which leads to changes in its output characteristics.

Improvement of the quality of the memory elements and of their characteristics requires development of the diagnostics of the electrophysical parameters of the storage elements of the non-volatile memory, allowing to detect the defects and to investigate the specific features of the degradation processes in the memory cells of IC.

Degradation processes in the memory cells

Multiple reprogramming of the non-volatile memory cells can lead to a degradation of the dielectric and of the oxide-semiconductor borders. A long degradation of the oxide may result in a loss of its insulating properties. A breakdown occurs, when the accumulated damages exceed the critical parameters of the oxide (fig. 1).

Accumulation of the neutral electronic traps promotes formation of clusters of traps leading finally to formation of a breakdown path between the anode and the cathode [2]. It is assumed, that the charge traps are generated inside of the oxide, in random sites of space. The charge, necessary for a breakdown of a dielectric, is calculated under the following formula

$$N_{PE} = \frac{Q_{BD}A_{inj}}{\Delta V_{FG}C},\tag{1}$$

where N_{PE} is the number of the recording/erasure cycles before a breakdown, ΔV_{FG} is the voltage shift between the states of logical "0" and "1". The standard value for the silicon oxide is considered its specific charge $Q_{BD} = 10 \text{ C/cm}^2$ [3]. Such degradation promotes a change of the area of the accumulated charge on the floating gate of the memory cells. Their failure can be promoted by the effect of the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers on the floating gate.

An uncontrollable change of the charge on the floating gate can be a reason for a change in this or that direction of the threshold voltage of a transistor and lead to errors in interpretation of the stored information. Such a phenomenon is connected with the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers in the cells (*charge-loss* and *charge-gain* effects), which can be provoked by various reasons [1]:

- own change of a charge;
- change of a charge due to the defects of the oxide;
- change of a charge due to an undesirable impurity;
- change of a charge through the oxide-nitride-oxide layer;
- change of a charge by means of generation from traps;
- loss of a charge due to the cyclically induced destruction of the dielectric.

Research of the area of the accumulated charge and effect of the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers was done by means of the contact scanning capacitance microscopy (CSCM).

CSCM Technique

It was realized on INTEGRA scanning probe microscope (SPM) from NT MDT Company. The measuring system included SPM, AU030NTF insert for capacitor measurements, an external unit, and substrates with an electric contact.

During the measurements the conducting probe of SPM was in contact with the surface of the semiconductor covered with a layer of dielectric. Certain constant voltage of V_{dc} was applied to the semiconductor through an ohmic contact. The capacity of the probe-dielectric-semiconductor system depended on V_{dc} . The manufacturer realized two ways of measurement of the differential capacitance dC/dV within the CSCM method.

During the measurement of the differential capacitance dC/dV by the first method in each point of the scanned area the output high frequency (10 MHz) signal of SPM (U_{out}) was digitized at two values of the constant component of the voltage on the sample, which were connected with the parameters of *Bias Voltage* (shift voltage V_{BV}) and dV (change of the constant component of the voltage on the sample) in the following way [4]:

$$V_{dc}^{(1)} = V_{bv} - dV, \quad V_{dc}^{(2)} = V_{bv} + dV, \quad (2)$$

at that:

$$U_{out} \approx C(V) + \text{const.}$$
 (3)

By subtraction of the two obtained values we get the value proportional to the differential capacitance dC/dV:

$$U_{out}(V_{dc} + dV) - U_{out}(V_{dc} - dV) \approx (C(V_{dc} + dV) + const) - (C(V_{dc} + dV) + const) \approx \frac{dC}{dV}(V_{dc}).$$
(4)

During the measurements by the second method, a low-frequency (0,3 kHz) signal with the amplitude equal to dV was supplied to the probe from a generator. This signal arrived to the input of the synchronous detector and was processed, and at the output we got signals dC/dV (phase) and dC/dV (Msin). Signal dC/dV (phase) characterized the delay during passing through the sample, while dC/dV (Msin) characterized the change of the signal's amplitude during passing through the sample.

Measurement of dC/dV signal by the second method increases the speed of dC/dV recording and also allows us to determine the type and degree of doping of a semi-conductor structure.

Determination of the area of the accumulated charge on the floating gate of the memory cells

A breadboard model was developed for estimation of the influence of the number of the reprogramming cycles on the area of the accumulated charge, allowing to implement repeated reprogramming of the internal memory of IC by an identical bit sequence, thereby subjecting the same memory cells to the influence. Thus, a control over the number of the reprogramming cycles is carried out.

Three IC samples were reprogrammed 50 000, 100 000 and 200 000 times with the use of the breadboard model. After 200 000 cycles a sample ceased to function.

For a certain memory cell dC/dV (*phase*) signal distribution (fig. 2, see the 3-rd side of cover) was obtained on each of the samples.

Analysis of the results demonstrated that a multiple reprogramming of the cells of the non-volatile memory (NVM) leads to an essential change of the area of the accumulated charge in the floating gate (FG).

Research of the effect of the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers in the memory cells

For diagnostics of the memory cells subjected to the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers, high-frequency C-V curves for four memory cells were received by CSCM method, two of which were read out incorrectly (fig. 3).

Analysis of the calculation and experimental (fig. 3) C-V characteristics demonstrated similarity of their behaviour. Experimental C-V dependences for cells 3 and 4 (the information stored in the cells was interpreted incorrectly) were shifted accordingly to the left and to the right from curve $C_1(V)$ (the cell was recorded and functioned correctly). This testified to the lowered (cell 3) and raised (cell 4) charge level on FG, a change of the level of the threshold voltage of the transistor, and, as a consequence, to an infringement of the correct interpretation of the information stored in the cells, caused by the effects of the excessive accumulation of the majority/minority charge carriers.

Conclusion

Multiple reprogramming of the non-volatile memory encourages the degradation processes in the dielectrics, growth of the number of the charge traps, strengthening of the tunnel current and growth of the constant components of the leak current, and promotes an uncontrollable change of the floating gate charge, which eventually can lead to a loss of functionality of a memory cell.

The carried out research demonstrated feasibility of diagnostics of the defective memory cells with the use of CSCM technique.

References

1. **Brewer J., Gill M.** *Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash.* The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2008, pp. 445–591.

 Naruke K., Taguchi S., Wada M. Stress Induced Leakage Current Limiting to Scale Down EEPROM Tunnel Oxide Thickness, *IEEE IEDM Tech. Dig.*, 2012, Dec., pp. 101–124.
 Ning T. H. Hot – Electron Emission from Silicon into Sil-

3. Ning T. H. Hot – Electron Emission from Silicon into Silicon Dioxide, *Solid – State Electronics*, 2009, vol. 21, pp. 12–34.

4. *Kontaktnaja* skanirujushaja emkositnaja mikroskopija [Instruction]. Available at: http://www.ntmdt.ru/data/media/files/ manuals/Russian/izmeritelnyj_vkladyshau030ntf/.r.pdf (accessed: 1.04.2015).

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

128 -

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 18.12.2015. Подписано в печать 23.01.2016. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0216. Цена договорная