



«России необходим научно-технологический суверенитет». Более века тому назад данный лозунг был также актуален, когда в России зарождались основы современных инфотелекоммуникационных технологий в виде беспроводной телеграфии.

В 2019 г. исполняется 160 лет со дня рождения основателя отечественной школы радиотехники, изобретателя радио, профессора Александра Степановича Попова – первого выборного директора Санкт-Петербургского электротехнического института (ЭТИ). Свой курс «Телеграфирование без проводов» А. С. Попов прочитал в 1902 – 1903 учебном году в стенах ЭТИ будучи заведующим кафедрой физики.

В истории электротехнического института императора Александра III (ныне Санкт-петербургский электротехнический университет (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)) первая радиотелефонная система (декабрь 1903 г.), безусловно, является выдающимся креативным

проектом, определившим современную радиоцифровую эпоху. Известно, что для детектирования радиосигнала А. С. Попов использовал твердотельный электронный прибор – точечный диод когерер, а последующие 50 лет развития радиотехники были «веком» вакуумной электроники, основанной на эффектах термо- и автоэмиссии электронов. Современный этап характеризуется развитием междисциплинарных исследований и широким внедрением микро- и нанотехнологий в вакуумную электронику.

Представленные в настоящем выпуске журнала прогрессивные разработки вакуумной эмиссионной электроники, выполненные в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и Санкт-Петербургском государственном университете, отражают современное состояние работ, совместно реализованных сотрудниками данных организаций в рамкам проекта РНФ № 15-19-30022 «Автоэмиссионные электронно-оптические системы приборов миллиметрового диапазона» 2015 – 2017 гг.

Следует отметить, что при использовании базовых и модифицированных процессов микро- и нанотехнологии, а также материалов экстремальной электроники, например, карбида кремния и алмаза, можно ожидать, что по комплексу параметров, в том числе по быстродействию, предельной рабочей частоте, генерируемой мощности, а также устойчивости к радиационным и температурным воздействиям, современные приборы вакуумной электроники будут превосходить твердотельные функциональные аналоги.

Директор департамента науки СПбГЭТУ «ЛЭТИ», профессор В. В. Лучинин

<u>ТАНО- и МИКРОСИСІЕМНАЯ</u> ТЕХНИА Том 21. № 2 \$ 2019

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC. Журнал включен в Перечень международных реферируемых баз данных по научному направлению 02.00.00 химические науки и в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям: 01.04.00 физика, 05.27.00 электроника. Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

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

Редакционный совет:

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь) Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь) Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания) Астахов М. В., д.х.н., проф. Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай) Басаев А. С., к.ф.-м.н. Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Кузнецов В. И., д.т.н. (Нидерланды) Леонович Г. И., д.т.н., проф. Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея) Панич А. Е., д.т.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония) Сантос Э. Х. П., PhD, Ful. Prof. (Бразилия) Сингх К., к.т.н. (Индия) Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н. Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н. Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф. Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва) Лысенко А. В. (отв. секретарь) Чугунова А. В. Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода) Щетинкин Д. А. (сайт) СОДЕРЖАНИЕ _____

Лучинин В. В. Эволюция вакуумной электроники. Микро- и нано-	
размерные системы и технологии	67

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Лашкова Н. А., Максимов А. И., Мошников В. А. Способ оценки	
адгезионной прочности соединения пьезоэлектрических нанокрис-	
таллов с подложкой	73

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Куранов Д. Ю., Бедрина М. Е. Моделирование взаимодействия нано- структур с поверхностью	83
Калёнов В. Е., Корляков А. В., Алексеев Н. И., Бройко А. П., Ла- гош А. В., Лучинин В. В., Хмельницкий И. К. Электромеханическая модель ИПМК-актюатора	89
Васильев А. А., Бедрина М. Е., Андреева Т. А. Искажение поверхности фуллерена при взаимодействии с водородом	98
Антонов А. Ю., Вараюнь М. И., Егоров Н. В. Линеаризованная трех- параметрическая регрессионная модель для сигнала полевой элект- ронной эмиссии	103

элементы мнст

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (http://microsystems.ru; http://novtex.ru/nmst/) в разделе "Архив статей с 1999 г.".

ПОДПИСКА:

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

Учредитель: Издательство "Новые технологии"

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2019

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China) Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.) Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A.,, Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.) Kuznetsov V. I., Dr. Sci. (Tech.) (Netherlands) Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea) Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof. Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil) Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Singh K., PhD (India) Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.) Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.) Lysenko A. V. (Executive secretary) Chugunova A. V. Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.) Shchetinkin D. A. (site) of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages.

Vol. 21

No. 2

The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Lashkova N. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A. A Method for Estimation of the Adhesive Strength of the Piezoelectric Nanocrystals' Connection to a Substrate

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

The Journal is included in the international databases

Kalyonov V. E., Korlyakov A. V., Alekseyev N. I., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Khmelnitskiy I. K. Electromechanical Model of IPMC-Actuator

Antonov A. Yu., Varayun M. I., Egorov N. V. Linearized Three-Parameter Regression Model for the Field Electron Emission Signal . . 107

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Khmelnitskiy I. K., Aivazyan V. M., Alekseyev N. I., Broyko A. P., Gorodilov V. V., Kalyonov V. E., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Actuating IPMC Tranducers with Feedback System Based on IPMC Sensor

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

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, проф., директор департамента науки, зав. каф., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина)

ЭВОЛЮЦИЯ ВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ. МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Поступила в редакцию 01.10.2018

Представлен анализ физико-технологических проблем создания и функциональных возможностей нового поколения приборов вакуумной электроники в рамках перехода к микро- и наноразмерам базовых конструктивных элементов и внедрения модифицированных процессов микро- и нанотехнологии. Систематизировано возможное влияние базовых параметров приборов вакуумной электроники на развитие совокупности прогрессивных востребованных научно-технических направлений.

Ключевые слова: вакуумная электроника, микро- и наносистемы, микро- и нанотехнологии

Внедрение материалов и процессов микро- и нанотехнологии в индустрию вакуумной электроники и возможность комплексирования твердотельных и вакуумных микроприборов позволяет прогнозировать создание функционально интегрированных изделий нового поколения с ранее недостижимыми энергочастотными параметрами и условиями эксплуатации. Создание компактных миниатюрных приборов вакуумной электроники определило формирование нового направления — интегральной вакуумной микро- и наноэлектроники.

Цель данной работы — анализ физико-технологических проблем и функциональных возможностей приборов вакуумной микро- и наноэлектроники.

Микро- и наноразмерные факторы в эволюции вакуумной электроники

Эволюция технических параметров и функциональных возможностей приборов вакуумной эмиссионной микро- и наноэлектроники определяется совокупностью следующих физических и конструктивно-технологических факторов:

- сверхмалыми временами $(10^{-9}...10^{-12} \text{ c})$ протекания процессов (микроразмерные длины пробега электронов, скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме $\approx 3.0 \cdot 10^8 \text{ м/c}$;
- сверхмалыми емкостями (микроразмеры конструктивных элементов и низкое значение относительной диэлектрической проницаемости вакуума ε = 1);
- высокими значениями индукции магнитных полей в условиях сверхмалых размеров (слабое проявление эффекта спада магнитного поля от расстояния — около 1/R⁶);
- сверхвысокими напряженностями электрических полей (более 10⁸ В/см) (сверхмалые межэлектродные расстояния и наноразмерная локальная кривизна эммитеров);
- сверхвысокими плотностями тока (более 10⁸ A/см²) (нано- и микролокализация эмиссионных процессов);

высокими плотностями эммитеров (более 10⁸/мм²) (реализация процессов на основе интегрально-групповых микро- и нанотехнологий).

Ранее отмеченные физические особенности и прогрессивные конструктивно-технологические решения в области эмиссионных систем позволяют также решить комплекс задач по созданию нетрадиционной микро- и нанотехники нового поколения, использующей создание в малых объемах локальных зон сверхвысоких температур, генерацию и локальное удержание плазмы в сверхмалых объемах, а также стимуляцию сверхлокализованного, в том числе топологически упорядоченного, рентгеновского излучения.

Конструкторские решения и технологические приоритеты в вакуумной электронике

Определим ряд характерных конструктивнотехнологических решений для создания приборов с ранее недостижимыми параметрами.

Катоды: яркость (более 100 A/см²), инерционность временна́я (автоэмиссионные структуры мгновенного действия), стабильность (более 10 тыс. ч), технологичность ("нм-мкм" размеры, плотность более 10^8 эл/см²).

Доминируют исследования в области физики эмиссии, композиций материалов, геометрии габитуса, топологии, морфолого-топологических конструктивных решений.

Оптимизация катодной и автоэмиссионной системы на основе карбида кремния и нанокристаллического алмаза представлена на рис. 1.

Замедляющие системы: токопрохождение (более 95 %), аспектное отношение (более 1/25), шероховатость поверхности (десятки нанометров).

Следует отметить, что при переходе к применению замедляющих структур малой протяженности (около 2 см) с повышением частоты генерации резко возрастают требования к увеличению плотности тока при повышении яркости катодов и к системам формирования электронного пучка, учитывая его рассеяние на поверхности.



Рис. 1. Коструктивно-технологическая оптимизация катодной и автоэмиссионной системы на основе карбида кремния и нанокристаллического алмаза [1, 2]

Fig. 1. Constructive and technological optimization of the cathode and autoemission system based on silicon carbide and nanocrystalline diamond [1, 2]

Потери в замедляющей системе при транспортировке электронных пучков определяют приоритетность обеспечения требуемого аспектного отношения замедляющих структур (петляющий, встречно-штыревой волноводы) и, особенно, качества их поверхности (шероховатость не хуже 30...50 нм).

Для формирования развитого объемного канала сложной геометрии с замедляющей 3D-структурой возможно применение метода термического или анодного сращивания двух псевдопланарных заготовок канала с их прецизионным совмещением (не хуже 0,5 мкм).

Формирование волноводов с развитой геометрией и низкой шероховатостью поверхности базируется на замене традиционной электроэрозионной (искровой) обработки на глубинное ионное травление или так называемую LIGA-технологию, основанную на литографии по толстому резисту с использованием синхронного излучения с последующим гальваническим выращиванием в полимерной матрице замедляющих структур.

Фокусирующие системы. Создание фокусирующих систем с необходимыми для эффективного электронно-волнового взаимодействия значением и распределением магнитного поля требует использования конструктивно-материаловедческих решений с высоким уровнем фокусирующего магнитного поля (более 10 кГс) при минимизации его значения вне области прохождения луча на уровне 10 Гс. Рабочее осевое значение индукции от 0,25 до 1 Тл. На данной стадии доминируют процессы численного анализа на основе моделирования нелинейного электронно-волнового взаимодействия.

Обеспечение вакуума. Функционирование миниатюрного устройства с совокупностью функциональных 3D-геометрически развитых эмиссионной, транспортной и коллекторной подсистем требует достижения и длительного сохранения достаточно высокого уровня вакуума. В условиях наличия вакуумных микро- и наноканалов, т. е. вакуумирования гетерогенных 3D-объектов сверхмалых размеров, наряду с традиционными проблемами откачки имеет место ограничение на использование распыляемых геттеров. Снижение требований к уровню вакуума в микро- и наноразмерных эмиссионных приборах прогнозируется при уменьшении характеристических размеров до уровня десятков нанометров.

Отметим ряд дополнительных возможностей и особенностей приборов вакуумной электроники при переходе к мили-, микро- и наноразмерным базовым подсистемам:

- улучшение показателя мощность/объем, уменьшение массогабаритных характеристик источников питания, снижение рабочих напряжений;
- повышение эффективности управления процессами токопрохождения и усиления сигналов с помощью магнитных полей в условиях их локализации в сверхмалых объемах;
- реализация конструкций, обеспечивающих функционирование микроприборов с пониженными требованиями по глубине вакуума;
- эффективное использование интегрально-групповых микротехнологий твердотельной электроники и микросистемной техники при создании миниатюрных вакуумных приборов;
- комплексирование твердотельных и вакуумных микроприборов в изделия с ранее недостижимыми функциональными параметрами.

Рынок вакуумной микро- и наноэлектроники

Современные тенденции и возможные рынки вакуумной электроники определяются, в первую очередь, спросом на приборы коротковолновой части миллиметрового диапазона с выходной мощностью в десятки ватт и более. Обобщенная структура возможных областей применения таких приборов с учетом значимости базовых параметров представлена на рис. 2 и приведена в таблице. Таким образом, вакуумная электроника может быть востребована в следующих областях:

- инфокоммуникационные системы с ранее недостижимыми частотами и произведениями мощности на полосу пропускания, создание которых стимулируется развитием беспроводной широкодиапазонной высокоскоростной связи поколения 5G, требующей повышения рабочей частоты и, как следствие, увеличения мощности сигнала ввиду фактора возрастания его поглощения в атмосфере;
- инфотелекоммуникационные системы космического базирования, развитие которых может требовать дискретного повышения рабочей частоты в окнах прозрачности атмосферы (90, 220, 460, 670, 850, 1030 ГГц) для интеграции с наземными объектами связи, увеличения скорости передачи информации и обеспечения ее помехозащищенности, а также использования рент-

Значимость базовых параметров приборов вакуумной электроники для достижения целей в различных областях применения The significance of the basic parameters of vacuum electronics devices to achieve goals in various applications

			Области <i>Fiel</i>	применения lds of use	I	
Экстремальные параметры приборов Extreme instrument parameters	Беспро- водные системы назем- ной связи	Косми- ческая связь и навига- ция	Радиолока- ция. Радио- электрон- ное проти- водействие	Досмотро- вая техни- ка, серти- фикация продукции	Меди- цинская техника	Системы обеспе- чения безопас- ности ядерных и техногенно-опас- ных объектов
	Wireless communi- cation systems	Space communi- cations and navigation	Radioloca- tion and elec- tronic coun- termeasures	Inspection means, product certification	Medical equip- ment	Means of ensuring the safety of nuclear and technogenically hazardous facilities
Критерий качества (произведение выходной мошности на рабочую частоту и полосу частот).	+	+	+	+	+	+
He methee 5 kBT \cdot $\Gamma\Gamma\mu^2$ <i>Quality criterion (Product "Power</i> \cdot <i>Frequency</i> \cdot <i>Frequency</i> <i>Band"</i> > 5 kW \cdot <i>GHz</i> ²)	±		L		4	+
buxodhas momentees ha eduhuliy oobema, fonce 5 BT/cm^3	<u> </u>	Ŧ	±	Т	<u> </u>	<u>+</u>
Рабочие частоты до 1 $T\Gamma$ ц Working fraquency > 1 TH_7	±	+	+	+	+	±
коэффициент шума до 10 дБ Naizes < 10 dB	+	+	+	+	+	±
Радиационная стойкость, более $5 \cdot 10^{15}$ нейтр./см ² Radiation resistance $> 5 \cdot 10^{15}$ neutrons/сm ³	±	+	+	±	±	+
Vстойчивость к ЭМИ, более 200 кВ/см Resistance to EMR > 200 kV/cm	+	+	+	+	+	+
+ — непосредственное влияние + — direct effect	I			I	I I	

- опосредованное влияние (параметр не первостепенной значимости)

 \pm – indirect influence (parameter not of paramount importance)

геновского диапазона частот ввиду минимизации фактора поглощения излучения в космическом пространстве;

 навигационные системы космического базирования, которые требуют повышения мощности и частоты работы систем радионавигации в целях достижения более высокого разрешения, точности позиционирования, максимизации охвата тер-



Рис. 2. Эволюция базовых параметров ЭКБ вакуумной электроники Fig. 2. The evolution of the basic parameters of the ECP of vacuum

Fig. 2. The evolution of the basic parameters of the ECB of vacuum electronics

риторий, увеличения надежности и долговечности функционирования в условиях внешних электромагнитных и радиационных воздействий;

- высокоточные радиоэлектронные средства обнаружения, наведения и радиоэлектронного противодействия с высокими энергочастотными параметрами, пространственным и 3D-разрешением, устойчивостью к внешним электромагнитным воздействиям;
- техника досмотрового антитеррористического назначения, ориентированная на эксплуатацию в частотном диапазоне "терагерцовые шели" (300 ГГц...3 ТГц), обеспечивающая дистанционное неразрушающее томографическое выявление и мультиспектральную идентификацию широкой номенклатуры взрывчатых и наркотических веществ при минимизации негативного воздействия контрольно-диагностической процедуры на человека;
- приборы для научных исследований и сертификации продукции, основанные на анализе колебательных спектров молекул органической и неорганической природы в терагерцовом диапазоне частот, обеспечивающем экспресс-идентификацию состава объектов, в том числе без нарушения целостности упаковки;
- медицинская техника нового поколения для безвредной радиотомографической экспресс-диагностики отдельных органов человека в целях раннего выявления патологических изменений;

 системы обеспечения безопасности ядерных и техногенно-опасных объектов на основе ЭКБ со сверхэкстремальными температурными и радиационными условиями эксплуатации.

Заключение

Использование базовых и модифицированных процессов микро- и нанотехнологии и инфраструктуры интегрально-группового производства приборов твердотельной электроники и микросистемной техники создают предпосылки к развитию и востребованности вакуумной электроники с эволюцией в микро- и наноразмерную области.

Комплексирование твердотельных и вакуумных микроприборов — рациональный экономически эффективный путь гармонизации конструктивнотехнологических решений при прорывном характере интегрированных функциональных микроволновых и терагерцовых систем с ранее недостижимыми параметрами для систем беспроводной связи нового поколения, радиолокации и радиоэлектронного противодействия.

Учитывая высокие компетенции научно-образовательной школы СПбГЭТУ "ЛЭТИ", технологические возможности Электротехнического университета и его традиционную кооперацию с организациями РАН, а также наличие реальных заинтересованных индустриальных партнеров в качестве приоритетных креативных направлений, развиваемых в настоящее время, определены следующие направления:

— твердотельно-вакуумные комплексированные мини-системы для беспроводной связи поколения 5G;

— системы помехозащищенной связи на рентгеновских частотах.

Информация об исследованиях и разработках в данных направлениях, реализуемых на базе СПбГЭТУ "ЛЭТИ", представлена в этом номере журнала.

Список литературы

1. Ivanov O. A., Bogdanov S. A., Vikharev A. L., Luchinin V. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A. Emission properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films coated silicon carbide field emitter arrays // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2018. Vol. 36. P. 021204.

2. Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Bogdanov S. A., Chernov V. V., Vikharev A. L. Stabilizing effect of diamond thin film on nanostructured silicon carbide field emission array // Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics. 2016. Vol. 34, No. 6. P. 062202. DOI: 10.1116/1.4965727.

V. V. Luchinin, Professor, Director of the Department of Science, e-mail: cmid_leti@mail.ru, Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation,

Corresponding author:

Luchinin Viktor V., Professor, Director of the Department of Science, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: cmid_leti@mail.ru

Evolution of Vacuum Electronics Micro and Nanoscale Systems and Technologies

Received on October 01.2018 Accepted on November 07.2018

The analysis of the physical and technological problems of creation and the functionality of the new generation of vacuum electronics devices in the framework of the transition to micro- and nano-sizes of basic structural elements and the introduction of modified micro- and nanotechnology processes is presented. The possible influence of the basic parameters of vacuum electronics devices on the development of a set of progressive scientific and technical directions in demand has been systematized.

Keywords: vacuum electronics, micro- and nanoscale systems, micro-devices

For citation:

Luchinin V. V. Evolution of Vacuum Electronics Micro- and Nanoscale Systems and Technologies, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 67–72.

DOI: 10.17587/nmst.21.67-72

Introduction

The introduction of materials and processes of micro- and nanotechnology in the vacuum electronics industry and the possibility of integrating solid-state and vacuum micro-devices allows us to predict the creation of functionally integrated products of the new generation with previously unattainable energy-frequency parameters and operating conditions. The creation of compact miniature vacuum electronics devices determined the formation of a new direction — integrated vacuum micro- and nanoelectronics.

The purpose of this article is to analyze the physicotechnological problems and functionality of vacuum micro- and nanoelectronics devices.

Micro- and nanoscale factors in the evolution of vacuum electronics

The evolution of technical parameters and functional capabilities of vacuum emission micro- and nanoelectronics devices is determined by the combination of the following physical and structural-technological factors:

- ultralow times (10⁻⁹...10⁻¹² sec) of the processes (microdimensional paths of electrons, the speed of propagation of electromagnetic radiation in vacuum ≈3.0 · 10⁸ m/s);
- ultra-small capacitances (micro dimensions of structural elements and low relative dielectric constant of vacuum $\varepsilon = 1$);
- high values of induction of magnetic fields in conditions of ultra-small dimensions (weak manifestation of the effect of decrease in the magnetic field from a distance of about $1/R^6$);
- ultrahigh electric field strengths (more than 10⁸ V/cm²) (ultralow interelectrode distances and nanoscale local curvature of emitters);
- ultrahigh current densities (more than 10⁸ A/cm²) (nano- and microlocalization of emission processes);
- high density of emitters (more than 10⁸/mm²) (implementation of processes based on integrated group micro- and nanotechnologies).

The previously noted physical features and progressive constructive-technological solutions in the field of emission systems also make it possible to solve a set of tasks to create unconventional micro- and nanoengineering of a new generation, using the creation in small volumes of local zones of ultrahigh temperatures, generation and local retention of plasma in supersmall volumes, as well as stimulation of superlocalized, including topologically ordered, X-ray radiation.

Design solutions and technological priorities in vacuum electronics

Let's define a number of characteristic design and technological solutions for creating devices with previously unattainable parameters.

Cathodes: brightness (more than 100 A/cm²), temporal inertia (instantaneous emission field structures), stability (more than 10 thousand hours), manufacturability ("nm- μ m" dimensions, density more than 10⁸ electrons/cm²).

There are research dominates in the field of emission physics, composition of materials, habit geometry, topology, morphological and topological design solutions.

Optimization of the cathode and autoemission system based on silicon carbide and nanocrystalline diamond is presented in fig. 1.

Slow-down systems: current passage (more than 95 %), aspect ratio (more than 1/25), surface roughness (tens of nanometers).

It should be noted, that the requirements for increasing of the current density with increasing brightness of the cathodes and for the electron beam forming systems, increase, taking into the account its scattering on the surface, during the transition to the use of retarding structures of small length (about 2 cm) with increasing of generation frequency.

The losses in the slowing-down system during the transport of electron beams determine the priority of ensuring the required aspect ratio of the slowing-down structures (winding, interdigital waveguides) and, especially, the quality of their surface (roughness is not worse than 30–50 nm).

For the formation of a developed volumetric channel of complex geometry with a slowing down 3D-structure, it is possible to use the method of thermal or anodic splicing of two pseudoplanar channel blanks with their precision alignment (not worse than $0.5 \mu m$).

The formation of waveguides with a developed geometry and low surface roughness is based on the replacement of traditional electroerosive (spark) processing with deep ion etching or the so-called LIGA technology based on thick-resist lithography using synchronous radiation followed by galvanic growth of retarding structures in the polymer matrix.

Focusing systems. Creation of focusing systems with the value and distribution of the magnetic field necessary for effective electron-wave interaction requires the use of constructive and materials science solutions with a high level of focusing magnetic field (more than 10 kG) while minimizing its value outside the beampassing region (at the level of 10 G). The working axial induction value is from 0.25 to 1 T. At this stage, the processes of numerical analysis based on the simulation of nonlinear electron-wave interaction dominate.

Providing a vacuum. Functioning of a miniature device with a set of functional 3D-geometrically developed emission, transport and collector subsystems requires the achievement and long-term preservation of a sufficiently high level of vacuum. In the presence of vacuum micro- and nano-channels, i.e. evacuating ultrahigh-sized heterogeneous 3D-objects, along with traditional pumping problems, there is a restriction on the use of sprayed getters. A decrease in the requirements for the vacuum level in micro- and nano-sized emission devices is predicted as the characteristic dimensions decrease to the level of tens of nanometers.

Let's note a number of additional features and features of vacuum electronics devices when moving to milli-, micro- and nanoscale base subsystems:

- improvement of the power/volume index, reduction in the mass and size characteristics of power sources, reduction in operating voltages;
- improving the efficiency of managing of currentcarrying processes and amplifying signals using magnetic fields under conditions of their localization in supersmall volumes;

- implementation of structures that ensure the functioning of microdevices with reduced requirements for vacuum depth;
- effective use of integrated microtechnologies of solid-state electronics and microsystem technology when creating miniature vacuum devices;
- integration of solid-state and vacuum micro-devices into products with previously unattainable function-al parameters.

Market of vacuum micro- and nanoelectronics

The current trends and possible markets for vacuum electronics are determined, first of all, by the demand for devices in the short-wave part of the millimeter range with an output power of tens of watts or more. The generalized structure of possible applications of such devices, taking into account the significance of the basic parameters, is presented is shown in the table. Thus, vacuum electronics can be in demand in the following areas:

- infocommunication systems with previously unattainable frequencies and bandwidth on power products, creation of which is stimulated by the development of wireless wide-band 5G generation highspeed communications, which require an increase in the operating frequency and, as a consequence, an increase in signal power due to an increase in its absorption in the atmosphere;
- space-based information and telecommunication systems, the development of which may require a discrete increase in the operating frequency in the atmospheric transparency windows (90, 220, 460, 670, 850, 1030 GHz) for integration with ground-based communication objects, increasing the information transmission rate and ensuring its noise immunity, and the use of X-ray frequency range due to the minimization of the radiation absorption factor in outer space;
- space-based navigation systems that require an increase in the power and frequency of radio navigation systems in order to achieve higher resolution, positioning accuracy, maximize the coverage of territories, increase reliability and durability of operation under external electromagnetic and radiation conditions;
- high-precision radio-electronic means of detection, targeting and radio-electronic counteraction with high energy-frequency parameters, spatial and 3D-resolution, resistance to external electromagnetic influences;
- anti-terrorism inspection means, focused on operating in the frequency range "terahertz slits" (300 GHz...3 THz), providing remote non-destructive tomographic detection and multispectral identification of a wide range of explosives and drugs while minimizing the negative impact of the control and diagnostic procedure on a person;

- instruments for research and certification of products, based on the analysis of the vibrational spectra of molecules of organic and inorganic nature in the terahertz frequency range, providing rapid identification of the composition of objects, including without violating the integrity of the package;
- new generation medical equipment for the harmless radio tomographic express diagnostics of certain human organs for early detection of pathological changes;
- safety systems for nuclear and technogenically hazardous facilities based on ECB with ultra-extreme temperature and radiation conditions of operation.

Conclusion

The use of basic and modified micro- and nanotechnology processes and infrastructure of the integrated group production of solid-state electronics and microsystem technology devices create the prerequisites for the development and demand for vacuum electronics with evolution into the micro- and nanoscale area.

Integration of solid-state and vacuum micro-devices is a rational, cost-effective way to harmonize constructive-technological solutions with the breakthrough nature of integrated functional microwave and terahertz systems with previously unattainable parameters for wireless communication systems of the new generation, radiolocation and electronic countermeasures.

Considering the high competencies of the SPbSETU LETI scientific and educational school, the technological capabilities of the Electrotechnical University and its traditional cooperation with organizations of the Russian Academy of Sciences, as well as the presence of real interested industrial partners, the following now being developed priority creative areas are identified:

- solid-state vacuum integrated mini-systems for 5G generation wireless communications;
- jam-protected communication systems of X-ray frequency.

Information on research and developments implemented on the basis of St. Petersburg Electrotechnical University LETI in these areas is presented in this issue of the journal.

References

1. Ivanov O. A., Bogdanov S. A., Vikharev A. L., Luchinin V. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A. Emission properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films coated silicon carbide field emitter arrays, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2018, vol. 36, pp. 021204.

2. Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Bogdanov S. A., Chernov V. V., Vikharev A. L. Stabilizing effect of diamond thin film on nanostructured silicon carbide field emission array, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*, 2016, vol. 34, no. 6, pp. 062202, DOI: 10.1116/1.4965727.

Чанотехнологии и зондовая микроскопия Папотесноосору аnd scanning probe microscopy

УДК 53.091

DOI: 10.17587/nmst.21.73-82

Н. А. Лашкова, аспирант, e-mail: lashkovanat@yandex.ru, **А. И. Максимов**, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: aimaximov@mail.ru, **В. А. Мошников**, д-р физ.-мат. наук, проф., e-mail: vamoshnikov@mail.ru, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

СПОСОБ ОЦЕНКИ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С ПОДЛОЖКОЙ

Поступила в редкцию 11.11.2018

Описаны существующие методы определения адгезионной прочности соединения покрытия с подложкой: метод отрыва, метод Вольфа — Вильборна, метод центрифугирования и др. Почти все существующие методы являются разрушительными, а также не позволяют оценить адгезионную прочность несплошного покрытия. В связи с этим предложен метод оценки адгезионной прочности соединения пьезоэлектрических нанокристаллов (в частности, наностержней оксида цинка) с подложкой, путем использования методов сканирующей зондовой микроскопии.

Ключевые слова: адгезионная прочность, оксид цинка, наностержни, наноматериалы, атомно-силовая микроскопия, силовая микроскопия пьезоотклика, нанодиагностика

Перспективные структуры гибкой электроники могут быть сформированы из совокупности одномерных нанообъектов, механически соединенных с подложкой [1—3]. В отличие от традиционных такие структуры позволяют сохранять работоспособность при значительных изменениях плоскостности структур. Актуальной задачей является развитие способов определения адгезионной прочности таких несплошных наноструктурированных покрытий.

Понятие адгезии и адгезионной прочности

Адгезия — поверхностное явление, которое заключается в возникновении механической прочности при контакте поверхностей двух тел (конденсированных фаз). Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих фаз или их химическое взаимодействие. Явление адгезии лежит в основе образования прочного контакта между твердым телом (субстратом) и клеящим агентом (адгезивом), являющимися основными компонентами адгезионного соединения. Количественной характеристикой адгезии является работа адгезии — работа, необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведенных в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения.

Следует разделять понятия адгезии и адгезионной прочности. Адгезия — это явление, которое характеризуется обратимой термодинамической работой адгезии, поддающейся экспериментальному определению только в ряде случаев [4-6]. Эта величина определяется физико-химическими характеристиками контактирующих поверхностей (включая их структуру), она инвариантна по отношению к методу измерения и не зависит от условий формирования адгезионного соединения. Адгезионная прочность — сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения. Внешнее усилие, вызывающее отделение адгезива от субстрата, тратится не только на преодоление сил адгезии, но и на другие побочные процессы. Наиболее значительные из них — деформация адгезива вследствие неодновременного отрыва от поверхности субстрата, преодоление механического зацепления адгезива и субстрата, возникшего вследствие шероховатости поверхности или электрических сил в случае, если в результате контакта адгезива и субстрата возникает двойной электрический слой. Таким образом, адгезионная прочность является кинетической величиной. Также значения адгезионной прочности очень чувствительны к размеру экспериментальных образцов.

Аналогичная проблема существует в физико-химической механике при сопоставлении теоретической и механической прочности твердых тел. Теоретическая прочность, определяемая молекулярными силами, не равна механической, поскольку деформация твердых тел, как правило, представляет собой неравновесный процесс, связанный с диссипацией энергии. Таким образом, работа адгезии может соответствовать адгезионной прочности лишь при



Рис. 1. Методы определения адгезионной прочности: *a* — отрыв; *b* — отслаивание; *c* — расщепление; *d* — сдвиг

Fig. 1. Methods for definition of the adhesive strength: a - detachment; b - lamination; c - splitting; d - shift

деформации с бесконечно малой скоростью.

Факторами, влияющими на адгезионную прочность, являются энергия связей, действующих через поверхность раздела; число связей, образующихся на границе раздела; дефектность границы раздела; структурно-морфологическая организация и фазовый состав поверхности раздела и др.

Традиционно представления об адгезии связывают с изучением и производством композитных материалов. Учет адгезии необходим также при изучении трения твердых тел. На основе изучения адгезионных явлений возможно понимание механизмов полирования, износа металлов, их фрикционного переноса, схватывания поверхностей материалов как при обычных, так и при повышенных температурах [7].

На практике применяется большое число методов для измерения силы адгезии. Это связано с отсутствием единого критерия, характеризующего прочность сцепления пленки и подложки. Как правило, измеряемое значение адгезионной прочности зависит не только от сцепления на границе *адгезив — субстрат*, но и от других параметров процесса отрыва пленки, таких как скорость отрыва, направления приложения силы, толщины адгезива и т. д. [8—10].

Методы определения адгезионной прочности соединения покрытий с подложкой

Все существующие методы оценки адгезионной прочности можно разделить на три группы. К первой группе относятся методы определения адгезии путем отрыва пленок. Отрыв происходит в результате нарушения адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом. Вторая группа методов основана на определении фактической адгезии пленок без нарушения адгезионного взаимодействия. Третья группа методов дает возможность получить относительные характеристики адгезионного взаимодействия — так называемые косвенные методы оценки адгезии.

Адгезионная прочность может быть определена *методом отрыва пленок* [11—15], который осущест-

вляется путем одновременного нарушения площади контакта между адгезивом и субстратом либо путем последовательного отрыва пленки (рис. 1, *a*, *b*). В этих случаях после преодоления сил адгезии дальнейшее взаимодействие между пленкой и поверхностью исключается, происходит разъединение адгезива и субстрата на расстоянии, на котором невозможно их дальнейшее взаимодействие.

В зависимости от направления действия внешней силы по отношению к площади контакта адгезива и субстрата различают нормальное и тангенциальное направления силы отрыва. Кроме того, сила отрыва может быть направлена под углом к площади контакта двух поверхностей.

Метод отслаивания (рис. 1, *b*) имеет ряд преимуществ: структура адгезив — субстрат не претерпевает никакой обработки при подготовке к измерениям (например, термической, как в случае "нормального отрыва"). Однако при всех преимуществах этого метода, его существенным недостатком является сильная зависимость от условий отрыва — скорости отслаивания, давления окружающей атмосферы, угла приложения силы и др. Определение адгезионной прочности методом отслаивания возможно в случае, когда адгезив или субстрат являются гибкими.

При отрыве пленок *методом расщепления* (рис. 1, *с*) силы отрыва действуют одновременно на субстрат и адгезив. Осуществление данного метода возможно под действием постороннего предмета, например цилиндрического стержня [16].

Адгезионную прочность также можно определить при *сдвиге двух тел* (рис. 1, *d*). После нарушения адгезии пленки происходит ее перемещение по поверхности субстрата [17]. Таким образом, адгезия оценивается по значению внутренней упругой силы, накопившейся в покрытии к моменту его отслаивания, или значению усилия сдвига относительно подложки.

Метод скрайбирования заключается в нанесении на поверхности пленки серии царапин алмазной иглой, на которую действует вертикальная нагрузка [18]. Эта нагрузка увеличивается до тех пор, пока пленка не будет удалена полностью. По значению нагрузки, при которой происходит удаление пленки, оценивается сила адгезии.

Метод карандаша (метод Вольфа — Вильборна). В процессе исследования сначала используется карандаш с грифелем малой твердости (мягкий) с последующим пошаговым увеличением твердости (рис. 2).

Фрагменты грифеля удаляют мягкой тканью с инертным растворителем. Затем покрытие осматривают и определяют наличие или отсутствие пластической деформации или когезионного разрушения. Если повреждение не обнаружено, то испытание повторяют с использованием карандаша большей твердости. Пример адгезиометра карандашного типа приведен на рис. 3.

К числу методов одновременного отрыва относится *метод центрифугирования*: образец совершает вращение вокруг вертикальной или горизонтальной оси (рис. 4). Возникающая при этом центробежная сила стремится оторвать покрытие. Отрыв покрытия происходит в том случае, когда центробежная сила превышает значение адгезионного взаимодействия. Определение адгезионной прочности с помощью центрифугирования является



Рис. 2. Схема проведения измерения адгезионной прочности методом карандаша

Fig. 2. Scheme for measurement of the adhesive strength by the pencil method



Fig. 3. Elcometer 501, adhesiometer of a pencil type [19]



Рис. 4. Схема устройства для определения прочности сцепления с помощью центрифуги: 1 — капля; 2 — тело вращения; 3 — покрытие; Р_{ин} — сила инерции

Fig. 4. Design of the device for definition of the strength of coupling by means of a centrifuge: 1 - a drop; $2 - rotation body; 3 - coating; <math>P_{uh} - force of inertia$

довольно трудоемким процессом. Внешнее воздействие зависит от размеров отрываемого покрытия, которые могут колебаться в значительных пределах.

Метод вибрации. В результате вибрации адгезива и субстрата на прилипшее покрытие будет действовать сила отрыва. У этого метода есть существенный недостаток: адгезив и субстрат совершают колебательные движения. При движении вниз на прилипшую пленку будет действовать отрывающая сила за счет вибрации образца. Но при движении вверх эта сила становится прижимаюшей. Наличие прижимающей силы и чередование отрыва с прижатием может исказить истинное значение адгезионной прочности уже в процессе отрыва, что скажется на точности и воспроизводимости полученных результатов. Кроме того, вибрационный метод отрыва можно использовать для жестких образцов при условии, что когезия пленки значительно больше адгезии. Когезия — это сцепление друг с другом частей одного и того же тела, обусловленное действием сил межмолекулярного взаимодействия, водородной связи или химической связи между составляющими его молекулами (атомами, ионами) и приводящее к объединению этих частей в единое целое с наибольшей прочностью.

Метод изгиба. Субстрат с нанесенным адгезивом подвергают излому под углом 90° в обе стороны. В местах излома контролируемое покрытие не должно отслаиваться. Одним из недостатков данного метода является то, что метод подходит только для сплошных покрытий [20, 21].

Метод решетчатых надрезов (поперечных насечек) является самым распространенным и быстрым способом определения адгезии разного рода покрытий и пленок [22]. Суть метода заключается в нанесении на покрытие перпендикулярных надрезов специальным ножом (рис. 5) и дальнейшей



Рис. 5. Тестер адгезии методом поперечных насечек Elcometer 1540 [19]

Fig. 5. Elcometer 1540 tester of adhesion by the method of cross-section notches [19]

визуальной оценке состояния покрытия по четырехбалльной системе (см. таблицу). Испытанию на решетчатый надрез предшествует обязательная операция по измерению толщины покрытия, которая позволяет определить, с каким шагом следует устанавливать лезвия ножа.

По ГОСТу 52146—2003 материал может иметь адгезию только 0 баллов!

Одним из неразрушающих способов адгезиометрии является *ультразвуковой метод* [23—25]: устанавливают корреляцию между динамическим модулем адгезива и адгезионной прочностью по какому-либо разрушающему методу. Затем в клеевом слое возбуждаются продольные или поперечные волны, соответствующие тем упругим напряжениям, которые возникают в изделии при работе, но значительно меньше их по значению. Так определяют модуль адгезива. Зная соотношение между модулем и адгезионной прочностью, определяют ее значение.

Адгезионная прочность также может быть определена методами сканирующей зондовой микроскоnuu (C3M) [26-28]. C3M позволяет осуществить такой метод оценки адгезионной прочности, как наноиндентирование. Это метод, использующий локальное силовое воздействие на материал и одновременную регистрацию деформационных откликов с нанометровым разрешением [29]. В 1984 г. Д. Маршалл и А. Эванс предложили первую модель расчета удельной работы отслаивания пленок от субстрата методом индентирования [30, 31]. Эта модель учитывала потерю устойчивости отслоившегося участка пленки, приводящую к образованию вздутия под действием латеральных напряжений сжатия от внедряющегося конического индентора (рис. 6).

Существенными недостатками перечисленных выше методов оценки адгезионной прочности является следующее:

1) почти все известные способы применимы лишь для сплошных покрытий;

2) все способы определения сцепления адгезива с субстратом — разрушающие, так как основаны на оценке степени механического повреждения покрытия;

Оценка	адгезионной	прочности	методом	решетчатых	надрезов
--------	-------------	-----------	---------	------------	----------

Estimation of the adhesive strength by the method of the latticed cuts

Классификация Classification	Описание Description	Внешний вид поверхности External view of the surface
0 баллов <i>0 points</i>	Края надрезов ровные, нет признаков отслаивания покрытия ни в одном квадрате решетки Edges of the cuts are even, no signs of scaling of the coating, not in a single square of the lattice	
1 балл 1 point	Незначительное отслаивание покрытия в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки. Нарушение наблюдается не более чем на 5 % поверхности решетки There is an insignificant scaling of the coatings in the form of small scales in the places of crossing of the lines of the lattice. Infringement is observed in no more than 5 % of the surface of the lattice	
2 балла 2 points	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее чем на 5 % и не более чем на 15 % поверхности решетки There is partial or full lamination of coatings along the lines of cuts of the lattice or in the places of their crossing. Infringement is observed on not less than 5 % and on not more than 15 % of the surface of the lattice	
3 балла 3 points	Частичное или полное отслаивание покрытия вдоль линий надрезов решетки или в местах их пересечения. Нарушение наблюдается не менее чем на 15 % и не более чем на 35 % поверхности решетки <i>Partial or full lamination of the coating along the lines of the cuts of the lattice or in the places of their crossing. Infringement is observed on not less than 15 % and not more than 35 % of the surface of the lattice</i>	
4 балла <i>4 points</i>	Полное или частичное отслаивание, превышающее 35 % поверхности решетки Full or partial lamination exceeding 35 % of the surface of the lattice	



Рис. 6. Схема определения адгезии пленки к подложке методом наноиндентирования. Сверху вниз: появление расслоя под индентором; образование складок в пленке вследствие потери устойчивости; вздутие отслоившегося участка пленки после разгрузки: 1 — индентор; 2 — пленка; 3 — подложка

Fig. 6. Scheme of definition of adhesion of a film to a substrate by the method of nanoindentation. From top to bottom: occurrence of delamination under the indentor; formation of folds in a film owing to loss of stability; steam blow in the exfoliating site of a film after unloading: 1 - indentor; 2 - film; 3 - substrate

3) на получаемый результат зачастую может влиять толщина адгезива.

Методами неразрушающего контроля принято считать методы, позволяющие проводить диагностику состояния исследуемых материалов без нарушения их целостности и внешнего вида.

Неразрушающие методы основаны на корреляции адгезионной прочности с электрическими, акустическими, спектральными и другими физическими свойствами исследуемых материалов. Преимуществом таких методов является независимость получаемых результатов от размеров образцов, деформационно-прочностных свойств адгезионных соединений и механических напряжений в них.

Для оценки прочности адгезионных соединений используют также *оптические неразрушающие методы*. В этих методах используется связь оптических свойств прозрачных материалов с напряжениями, возникающими при образовании или разрушении адгезионных соединений этих материалов. Основным недостатком оптических методов является необходимость оптической проницаемости исследуемых объектов.

Определение адгезионной прочности несплошных наноструктурированных покрытий на основе данных силовой микроскопии пьезоотклика

Определение адгезионной прочности проводят в основном на макрообразцах. При этом исследуются поверхности, площадь контакта которых равна десяткам и сотням квадратных миллиметров. Однако хорошо известно, что адгезионная прочность зависит от формы и размеров испытываемых образцов. Кроме того, необходимо сравнивать адгезионную прочность различных пар материалов, знать, как она меняется при изменении самых различных факторов (структура и химический состав адгезива и субстрата, воздействие на соединение агрессивных сред и др.). Поэтому для проведения оценки адгезионных свойств материалов по результатам поверхностных испытаний целесообразно использовать образцы, имеющие минимально возможные размеры и наиболее симметричную форму.

Коллективом учебно-научной лаборатории "Наноматериалы" СПбГЭТУ "ЛЭТИ" разработан способ, позволяющий оценить адгезионную прочность несплошных наноструктурированных покрытий, представляющих собой совокупность нанообъектов с пьезоэлектрическими свойствами, путем проведения неразрушающих эти покрытия действий [32].

При проведении измерений в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (Piezoresponse Force Microscopy — PFM) [33] в условиях закрепления одномерного пьезоэлектрического нанообъекта к подложке та часть нанообъекта, которая находится в плотном контакте (l_1) (рис. 7), не испытывает деформации в области подложки при воздействии переменным электрическим полем, т. е. распространение деформации в направлении подложки отсутствует. При этом деформация распространяется в сторону подведенного зондового датчика и регистрируется как амплитуда механических колебаний зонда. В части пьезоэлектрического нанообъекта, не связанной с подложкой (l_2) , под действием переменного электрического поля вызываются механические колебания, а распространение деформации нанообъекта оказывается ограниченным только со стороны контакта с зондом — процесс в свободном пространстве со стороны подложки. В этих условиях амплитуда колебаний зонда незакрепленной части нанообъекта существенно отличается от амплитуды колебаний части зонда, жестко закрепленной с подложкой. Данный эффект регистрируется сканирующим зондовым микроскопом в виде ступенчатой характеристики при исследовании таких нанообъектов в PFM (рис. 7) и



Рис. 7. Схематичное изображение одиночного пьезоэлектрического нанообъекта, характеризующегося ступенчатым переходом в режиме PFM

Fig. 7. Schematic image of a single piezoelectric nano-object, characterized by a step transition in the PFM mode позволяет оценить степень закрепления (адгезионную прочность) пьезоэлектрических нанообъектов на жестком основании.

Таким образом, совокупность исследований несплошного наноструктурированного покрытия с помощью C3M в режиме топографии и PFM позволяет оценить адгезионную прочность предложенным способом. По отношению *А* между числом исследованных нанообъектов и числом нанообъектов, характеризующихся ступенчатым переходом, можно оценить адгезионную прочность покрытия.

Если A < 0,3, можно считать, что у покрытия адгезионная прочность к подложке отсутствует.

Если 0,3 < A < 0,7, то необходимо дополнительное исследование данного образца на соседнем участке, содержащем данное покрытие. При подтверждении результата стоит определить данное покрытие как обладающее недостаточной адгезионной прочностью.

Если A > 0,7, можно сделать вывод о максимальной адгезионной прочности.

Работа выполнена при поддержке проекта "УМНИК" 12136ГУ/2017.

Список литературы

1. Бобков А. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Сомов П. А., Теруков Е. И. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // ФТП. 2015. Т. 49, № 10. С. 1402—1406.

2. Бобков А. А., Лашкова Н. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Налимова С. С. Получение гетероструктурных оксидных композиций для перспективных солнечных элементов нового поколения // ФТП. 2017. Т. 51, № 1. С. 63—67.

3. Semenova A. A., Lashkova N. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A. Formation of one-dimensional ZnO structures on flexible substrates // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 816, no. 1. P. 012031.

4. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова. 2010. 68 с.

5. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.

6. **Ковачич Л.** Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац. под ред. А. С. Фрейдина. М.: Химия, 1985. 240 с.

7. Андрюшечкин С. Е. Влияние ионно-плазменных и диффузионных покрытий на адгезионную прочность в системе металл—полимер: дисс. ... канд. техн. наук: МАИ, М., 1996. 243 с.

8. **Жованник Е. В.** Адгезия при лазерном напылении пленок: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: Технический университет, М., 2000. 139 с.

9. Антоненко С. В. Технология тонких пленок: учеб. пособие. М.: Изд-во МИФИ, 2008. 104 с.

10. **Лунев В. М., Немашкало О. В.** Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения // ФИП. 2010. Т. 8, № 1. С. 64—71.

11. Борыняк Л. А., Непочатов Ю. К. Исследование повышения адгезии многослойных металлизационных покрытий к диэлектрическим подложкам гибридных интегральных микросхем // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 5. С. 67—71.

12. Пат. RU 2421707. Способ определения адгезии пленки к подложке / Гольдштейн Р. В., Якупов Н. М., Нуруллин Р. Г. и др.; заявл. 15.07.2011. 13. Пат. RU 2419084. Способ определения прочности сцепления покрытия с подложкой и устройство для его осуществления / Ненашев М. В., Ибатуллин И. Д., Тюрнина Т. А. и др.; заявл. 14.07.2009.

14. Пат. RU 2146044. Способ определения адгезионной прочности газотермических покрытий / Коберниченко А. Б., Салтан В. В., Воронцов А. В.; заявл. 27.02.2000.

15. Пат. RU 278183. Способ определения прочности адгезионных соединений / Алексюк М. М., Козуб Ю. И.; заявл. 01.01.1970.

16. Пат. RU 748198. Способ определения адгезионной прочности соединений и устройство для его осуществления / Стысис В. Н., Смирнова Е. А., Грубер Ш. М. и др.; заявл. 15.07.1980.

17. Пат. RU 2019817 С1. Способ определения адгезионной прочности / Борисенко А. А.; заявл. 15.09.1994.

18. Белоус В. А., Лунев В. М., Павлов В. С., Турчина А. К. Количественное определение прочности сцепления тонких металлических пленок со стеклом // Вопросы атомной науки и техники. 2006. № 4. С. 221–223.

19. Elcometer. URL: http://www.elcometer.com/en

20. Пат. RU 2231044. Способ определения прочности сцепления соединения покрытия с металлической подлож-кой в процессе ее деформирования / Азизбекян В. Г., Васильев Ю. П.; заявл. 20.06.2004.

21. Пат. RU 1392464. Способ определения адгезионной прочности биметаллических соединений / Нам А. А., Афанасьев В. Н., Кобелев А. Г. и др.; заявл. 30.04.1988.

22. **Лунькова А. А., Степашкин А. А., Калошкин С.** Д. Исследование адгезии к металлической подложке полимерных дисперснонаполненных защитных покрытий на основе полисульфона // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 127.

23. Пат. RU 2259557. Способ измерения прочности сцепления покрытия с подложкой / Шателлье Ж., Рамахефасоло Д.; заявл. 01.03.2001.

24. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 320 с.

25. Пат. RU 1702256. Способ определения адгезионной прочности соединений материалов / Астрахан Э. М., Фаерман В. Т., Чуриков Д. Г. и др.; заявл. 30.12.1991.

26. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.

27. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2009. 80 с.

28. Мошников В. А., Спивак Ю. М., Алексеев П. А., Пермяков Н. В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2014. 144 с.

29. Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) // ФТТ. 2008, Т. 50, № 12. С. 2113—2142.

30. Marshall D. B., Evans A. G. Measurement of adherence of residually stressed thin-films by indentation // Applied Physics. 1984. \mathbb{N} 56. P. 2632–2638.

31. Суходоева Н. В., Федорова Е. Н., Турк В. и др. Определение физико-механических свойств защитного оксидного слоя методом наноиндентирования // Вестник Сиб-ГАУ. 2014. Т. 1, № 53. С. 174—179.

32. Пат. RU 2635335 РФ. Способ определения адгезионной прочности покрытий к подложке / Лашкова Н. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Алексеев П. А.; заявл. 10.11.2017.

33. Kalinin S. V., Rar A., Jesse S. A. Decade of Piezoresponse Force Microscopy: Progress, Challenges and Opportunities // IEEE Transactions on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control. 2007. 53 (12). P. 2226–5. **N. A. Lashkova**, Postgraduate, e-mail: lashkovanat@yandex.ru, **A. I. Maximov**, Ph. D., Associate Professor, e-mail: aimaximov@mail.ru, **V. A. Moshnikov**, D. Sc., Professor, e-mail: vamoshnikov@mail.ru, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding author:

Lashkova Natalia A., Postgraduate, Department of Micro- and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: lashkovanat@yandex.ru

A Method for Estimation of the Adhesive Strength of the Piezoelectric Nanocrystals' Connection to a Substrate

Received on November 11, 2018 Accepted on November 30, 2018

Structures of flexible electronics can be formed from an array of one-dimensional nanoobjects mechanically connected to the substrate. Such structures retain their effectiveness when changing the flatness of structures in contrast to continuous coatings.

The purpose of this work is to describe the existing methods for determining the adhesive strength of a coating with a substrate: separation method, scribing, Wolff-Wilborn method, centrifugation method, and others. Almost all of existing methods are destructive and also do not allow to estimate the adhesive strength of a non-continuous coating with the substrate. Also, the coating thickness affects the result.

Non-destructive methods are based on the correlation of adhesive strength with electrical, acoustic, spectral and other physical properties of the studied materials. The advantage of such methods is the independence of the results obtained from the size of the samples, the deformation-strength properties of mechanical stresses.

Determination of adhesive strength is carried out mainly on macrosize samples. The contact area of investigated surfaces is equal to tens and hundreds of square millimeters. However, it is well known that the value of adhesive strength depends on the shape and size of the test specimens. In addition, it is necessary to compare the adhesive strength of different pairs of materials; to know how it changes when different factors change (the structure and chemical composition of the adhesive and substrate, etc.). Therefore, to assess the adhesive properties of materials according to the results of surface tests, it is advisable to use samples that have the smallest possible size and the most symmetrical shape.

A method is proposed for estimating the adhesive strength of piezoelectric nanocrystals, in particular zinc oxide nanorods, using scanning probe microscopy methods.

Keywords: adhesive strength, zinc oxide, nanorods, nanomaterials, atomic force microscopy, piezoresponse force microscopy, nanodiagnostics

For citation:

Lashkova N. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A. A Method for Estimation of the Adhesive Strength of the Piezoelectric Nanocrystals' Connection to a Substrate, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 73–82. DOI: 10.17587/nmst.21.73-82

Promising structures of the flexible electronics can

be generated from a set of one-dimensional nano-objects, mechanically connected to a substrate [1-3]. Unlike the traditional structures they allow us to preserve workability during a considerable variation of the planeness of the structures. A topical task is development of the ways for definition of the adhesive strength of the discontinuous nanostructured coatings.

Concepts of the adhesion and of the adhesive strength

Adhesion is a surface phenomenon, which consists in occurrence of a mechanical durability due in a contact of the surfaces of two bodies (condensed phases). The reason for adhesion is the molecular attraction of the contacting phases or their chemical interaction. The phenomenon of adhesion underlies formation of a strong contact between a solid body (*substratum*) and the gluing agent (*adhesive*), the basic components of the adhesion is the *adhesive work* which is necessary for a reversible isothermal separation of two condensed phases brought into a contact on the area of a single-piece section.

It is necessary to separate the concepts of the adhesion and of the adhesive strength. Adhesion is a phenomenon, which is characterized by the reversible thermodynamic

work of adhesion and can find its experimental definition only in certain cases [4-6]. This value is determined by the physical and chemical characteristics of the contacting surfaces (including their structure), it is invariant in relation to the method of measurement and does not depend on the conditions for formation of an adhesive connection. Adhesive strength is the force necessary for destruction of an adhesive connection. The external effort causing a detachment of the adhesive from a substratum is necessary not only for overcoming of the forces of adhesion, but also for the other, collateral processes. Most considerable of them are deformation of the adhesive owing to a non-simultaneous separation from a substratum surface, overcoming of the mechanical gearing of the adhesive and the substratum, which was due to the surface roughness or electric forces in case, if, as a result of the contact of the adhesive and the substratum, a double electric layer appears. Thus, the adhesive strength is a kinetic value. Besides, the values of the adhesive strength are very sensitive to the size of the experimental samples.

A similar problem exists in the physical and chemical mechanics in comparison of the theoretical and mechanical strength of the solid bodies. The theoretical strength determined by the molecular forces is not equal to the mechanical one, because deformation of the solid bodies, as a rule, is a nonequilibrium process connected with the dissipation of energy. Thus, the adhesion work can correspond to the adhesive strength only in case of deformation with an infinitesimal speed.

The factors influencing the adhesive strength are the energy of the bonds operating through the interfacial area; the number of the bonds formed on the section border; the deficiency of the section border; the structural-morphological organization and the phase composition of the interfacial area, etc.

Traditionally the concept of adhesion is connected with studying and manufacture of the composite materials. The account of adhesion is also necessary for studying of the friction of the solid bodies. On the basis of studying of the adhesive phenomena it is possible to understand the mechanisms of polishing, metallic wear, frictional transfer of metals, and seizure of the surfaces of the materials at regular and high temperatures [7].

In practice, many methods are applied for measurement of the force of adhesion. This is connected with absence of a uniform criterion characterizing the strength of coupling of a film and a substrate. As a rule, the measured value of the adhesive strength depends not only on coupling on the *adhesive* — *substratum* border, but also on the other parameters of the process of detachment of a film; speed of separation, direction of the applied force, thickness of adhesive, etc. [8–10].

Methods for definition of the adhesive strength of the connection of the coatings with the substrate

All the existing methods for estimation of the adhesive strength can be divided into three groups. The first group includes the methods for definition of the adhesion by detachment of films. A detachment occurs as a result of infringement of the adhesive interaction between the adhesive and a substratum. The second group is based on definition of the actual adhesion of films without infringement of the adhesive interaction. The third group gives a chance to receive relative characteristics of the adhesive interaction — the so-called indirect methods for estimation of adhesion.

The adhesive strength can be defined by the *method of detachment of films* [11–15], which is carried out by a simultaneous infringement of the area of the contact between the adhesive and the substratum or by a consecutive detachment of a film (fig. 1, a, b). In these cases after overcoming of the forces of adhesion the further interaction between a film and a surface is excluded, and a separation occurs between the adhesive and the substratum to a distance, at which their interaction is impossible.

Depending on the direction of action of the external force in relation to the area of contact of the adhesive and the substratum, we distinguish normal and tangential directions of the detachment force. Besides, the detachment force can be directed at an angle to the area of contact of two surfaces.

The method of lamination (fig. 1, b) has a number of advantages: the *adhesive* — *substratum* structure does

not undergo any processing during the preparation for measurements (for example, thermal processing, as in case of "a normal detachment"). However, notwithstanding the advantages, this method has an essential drawback — a strong dependence on the detachment conditions — the speed of lamination, the pressure of the surrounding atmosphere, angle of application of force, etc. Definition of the adhesive strength by the method of lamination is possible in case, when the adhesive or the substratum are flexible.

In case of detachment of films by the *splitting method* (fig. 1, c) the forces of detachment operate simultaneously on the substratum and the adhesive. Realization of the given method is possible under the influence of an extraneous object, for example a cylindrical core [16].

The adhesive strength can also be defined during a *shift of two bodies* (fig. 1, d). After an infringement of the adhesion a film moves on the surface of the substratum [17]. Thus, the adhesion is estimated by the value of the internal elastic force accumulated in the coating by the moment of its lamination, or the value of the effort of the shift in relation to the substrate.

The scribing method consists in deposition on the film surface of a series of scratches by a diamond needle, on which a vertical load operates [18]. This load is increased until the film is removed completely. By the value of the load, under which a film is removed, the force of the adhesion is estimated.

Pencil method (the method of Wolff—Wilborn). In the course of the research, at first, a pencil is used with a slate of small hardness (soft) with the subsequent stepby-step increase of the hardness (fig. 2).

Fragments of the slate pencil are deleted by a soft fabric with an inert solvent. Then the coating is examined and the presence or absence of a plastic deformation or a cohesive destruction are defined. If damage is not revealed, the test is repeated with a pencil of greater hardness. An example of the adhesiometer of a pencil type is presented in fig. 3.

Among the methods of a simultaneous detachment also is *the method of centrifugation*: a sample performs a rotation around the vertical or horizontal axis (fig. 4). Thus the arising centrifugal force aspires to tear off the coating. A detachment occurs, when the centrifugal force exceeds the value of the adhesive interaction. Definition of the adhesive strength by means of centrifugation is a labor-intensive process. The external influence depends on the sizes of the detached coating, which can vary within considerable limits.

Vibration method. As a result of vibration of the adhesive and of the substratum the force of detachment will operate on the stuck coating. This method has an essential drawback: the adhesive and the substratum make oscillatory movements. During the movement downwards due to vibration the tearing off force will operate on the stuck film of the sample. But during the movement upwards this force becomes a pressing one. Presence of the pressing force and alternation of the de-

tachment with pressing can already deform the true value of the adhesive strength in the course of a detachment, which will affect the accuracy and the reproducibility of the received results. Besides, the vibration method of detachment can be used for the rigid samples, provided that the cohesion of the films is much more than adhesion. *Cohesion* is coupling of the parts of the same body with each other, caused by forces of the intermolecular interaction, hydrogen bond or chemical bond between the comprising it molecules (atoms, ions) and leading to integration of these parts into a single whole with the greatest strength.

Method of bending. A substratum with the adhesive deposited on it is subjected to bending to the angle of 90° in both sides. In the place of the fracture the controlled coating should not exfoliate. A drawback of this method is that it is good only for the continuous coatings [20, 21].

The method of the latticed cuts (cross-section notches) is the most widespread and fast way to define the adhesion of the coatings and films of various kinds [22]. The method boils down to making of cross-section perpendicular cuts on a coating by a special knife (fig. 5) and the further visual estimation of the state of the coating by a four-point system (see the table). A test for a grating cut is preceded by an obligatory operation of measurement of the thickness of the coating, which allows us to define the necessary steps for the knife blade.

According to GOST 52146—2003 standard, a material may have the adhesion of only 0 points!

One of the nondestructing methods of adhesiometry is *the ultrasonic method* [23–25]: a correlation is established between the dynamic module of the adhesive and the adhesive strength by any destructing method. Then the longitudinal or cross-section waves are excited in the glutinous layer corresponding to those elastic stresses, which arise in a product during operation, but they are considerably less by value. Thus, the module of the adhesive is defined. Knowing the correlation between the module and the adhesion strength, its value is defined.

The adhesive strength can also be defined by the methods of *scanning probe microscopy* (SPM) [26–28]. SPM allows us to implement such a method for estimation of the adhesive strength as *nanoindentation*. It is a method using the local power influence on a material and a simultaneous recording of the deformation responses with a nanometer resolution [29]. In 1984 the first model was offered for calculation of the specific work of lamination of films from a substratum by the method of indentation [30, 31]. It took into account the loss of stability of the exfoliated site of the film, leading to formation of the steam blow under action of the lateral stresses of compression from the taking root conic indentor (fig. 6).

Important drawbacks of the above methods for estimation of the adhesive strength are the following:

1. Almost all the known methods are applicable only for the continuous coatings;

2. All the methods for definition of coupling of the adhesive with the substratum are destructing ones, because they are based on estimation of the degree of a mechanical damage of a coating;

3. Thickness of the adhesive can frequently influence the received result.

The methods of nondestructive control are usually understood as the methods, allowing us to carry out diagnostics of the state of the investigated materials without infringement of their integrity and appearance.

The nondestructive methods are based on correlation of the adhesive strength with the electric, acoustic, spectral and other physical properties of the investigated materials. An advantage of such methods is that the received results are independent of the sizes of the samples, deformation-strength properties of the adhesive connections and mechanical stresses in them.

For estimation of the strength of the adhesive connections the *optical nondestructive methods* are also used. These methods use the connection of the optical properties of the transparent materials with the stresses arising during formation or destruction of the adhesive connections of these materials. The main drawback of the optical methods is the necessity for the optical permeability of the investigated objects.

Definition of the adhesive strength of the discontinuous nanostructured coatings on the basis of the data of the piezoresponse force microscopy

Definition of the adhesive strength is mainly done on macrosamples. At that, the surfaces are investigated, the contact area of which is equal to tens and hundreds of square millimeters. However, it is well-known, that the adhesive strength depends on the forms and sizes of the tested samples. Besides, it is necessary to compare the adhesive strength of various pairs of materials; to know, how it varies due to a change of the most different factors (structure and chemical composition of the adhesive and the substratum, influence on the compound of the aggressive environments, etc.). Therefore, for estimation of the adhesive properties of the materials by the results of the surface tests it is expedient to use the samples with the minimal possible sizes and the most symmetric forms.

Nanomaterials Laboratory of "LETI" developed a method allowing us to estimate the adhesive strength of the discontinuous nanostructured coatings, representing a set of nanoobjects with piezoelectric properties, by carrying out of actions not destroying these coatings [32].

During carrying out of measurements in the mode of Piezoresponse Force Microscopy (PFM) [33] in the conditions, when one-dimensional piezoelectric nanoobject is fastened to the substrate, the part of the nanoobject, which is in tight contact (l_1) (fig. 7), has no deformation in the area of the substrate under the influence of a variable electric field, i.e. there is no distribution of deformation in the substrate direction. At that, the deformation extends towards the brought probe sensor and is recorded as the the amplitude of the

mechanical oscillations of the probe. In the part of the piezoelectric nanoobject, not connected with the substrate (l_2) , under the influence of the variable electric field, mechanical oscillations appear, while the spreading of the deformation of the nanoobject is limited only from the side of the contact with the probe - the process is in the free space from the side of the substrate. In these conditions the amplitude of the oscillations of the probe of the loose part of the nanoobject essentially differs from the amplitude of the oscillations of the part of the probe rigidly fixed with a substrate. The given effect is recorded by the scanning probe microscope in the form of a step characteristic during the research of such nanoobjects in PFM (fig. 7) and it allows us to estimate the degree of fastening (adhesive strength) of the piezoelectric nanoobjects on the rigid basis.

Thus, a complex of the research works of the discontinuous nanostructured coatings by means of SPM in the mode of topography and PFM allows us to estimate the adhesive strength by the proposed method. By relation *A* between the number of the investigated nanoobjects and the number of the nanoobjects, characterized by a step transition, it is possible to estimate the adhesive strength of a coating.

If A < 0.3, it is possible to consider, that the coating has no adhesive strength to the substrate.

If 0.3 < A < 0.7, an additional research is necessary of the sample on the neighboring site containing the given coating. If the result is acknowledged, it is necessary to define the given coating as possessing an insufficient adhesive strength.

If A > 0.7, it is possible to draw a conclusion about the maximal adhesive strength.

The work was done with support of the project UMNIK 12136ГУ/2017.

References

1. Bobkov A. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A., Somov P. A., Terukov E. I. Zinc-oxide-based nanostructured materials for heterostructure solar cells, *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1357–1360.

2. Bobkov A. A., Lashkova N. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A., Nalimova S. S. Fabrication of oxide heterostructures for promising solar cells of a new generation, *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 1, pp. 61–65.

3. Semenova A. A., Lashkova N. A., Maximov A. I., Moshnikov V. A. Formation of one-dimensional ZnO structures on flexible substrates, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 816, no. 1, p. 012031.

4. **Bogdanova Y. G.** Adgeziya i ee rol' v obespechenii prochnosti polimernyh kompozitov. Moscow, Izd-vo MGU im. M. V. Lomonosova, 2010, 68 p. (in Russian).

 V. Lomonosova, 2010, 66 p. (in Russian).
 Zimon A. D. Adgeziya plenok i pokrytij. Moscow, Himiya, 1977, 352 p. (in Russian).

6. **Kovachich L.** Skleivanie metallov i plastmass. Moscow, Himiya, 1985, 240 p. (in Russian).

7. Andryushechkin S. E. Vliyanie ionno-plazmennyh i diffuzionnyh pokrytij na adgezionnuyu prochnosť v sisteme metallpolimer (diss), 1996, 243 p. (in Russian).

8. **Zhovannik E. V.** Adgeziya pri lazernom napylenii plenok (diss.), 2000, 139 p. (in Russian).

9. Antonenko S. V. Tekhnologiya tonkih plenok. Moscow, MIFI, 2008, 104 p. (in Russian).

10. Lunev V. M., Nemashkalo O. V. Adgezionnye harakteristiki pokrytij i metody ih izmereniya, *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*, 2010, vol. 8, no. 1, pp. 64–71 (in Russian).

11. **Borynyak L. A., Nepochatov Y. K.** Issledovanie povysheniya adgezii mnogoslojnyh metallizacionnyh pokrytij k diehlektricheskim podlozhkam gibridnyh integral'nyh mikroskhem, *Tekhnologii v ehlektronnoj promyshlennosti,* 2007, no. 5, pp. 67–71. (in Russian).

12. Gol'dshtejn R. V., Yakupov N. M., Nurullin R. G. et al. Sposob opredeleniya adgezii plenki k podlozhke, Pat. RU 2421707 (in Russian).

13. Nenashev M. V., Ibatullin I. D., Tyurnina T. A. et al. Sposob opredeleniya prochnosti scepleniya pokrytiya s podlozhkoj i ustrojstvo dlya ego osushchestvleniya, Pat. RU 2419084 (in Russian).

14. Kobernichenko A. B., Saltan V. V., Voroncov A. V. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti gazotermicheskih pokrytij, Pat. RU 2146044 (in Russian).

15. Aleksyuk M. M., Kozub Y. I. Sposob opredeleniya prochnosti adgezionnyh soedinenij, Pat. RU 278183 (in Russian).

16. Stysis V. N., Smirnova E. A., Gruber S. M. et al. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti soedinenij i ustrojstvo dlya ego osushchestvleniya, Pat. RU 748198 (in Russian).

17. Borisenko A. A. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti, Pat. RU 2019817 S1 (in Russian).

18. **Belous V. A., Lunev V. M., Pavlov V. S., Turchina A. K.** Kolichestvennoe opredelenie prochnosti scepleniya tonkih metallicheskih plenok so steklom, *Voprosy atomnoj nauki i tekhniki*, 2006, no. 4, pp. 221–223 (in Russian).

19. **Elcometer.** Available at: http://www.elcometer.com/en (accessed 22 November 2018).

20. Azizbekyan V. G., Vasil'ev Y. P. Sposob opredeleniya prochnosti scepleniya soedineniya pokrytiya s metallicheskoj podlozhkoj v processe ee deformirovaniya, Pat. RU 2231044 (in Russian).

21. Nam A. A., Afanas'ev V. N., Kobelev A. G. et al. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti bimetallicheskih soedinenij, Pat. RU 1392464 (in Russian).

22. Lun'kova A. A., Stepashkin A. A., Kaloshkin S. D. Issledovanie adgezii k metallicheskoj podlozhke polimernyh dispersnonapolnennyh zashchitnyh pokrytij na osnove polisul'fona, *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2012, no. 5, pp. 127 (in Russian).

23. **Shatell'e Z., Ramahefasolo D.** Sposob izmereniya prochnosti scepleniya pokrytiya s podlozhkoj, Pat. RU 2259557 (in Russian).

24. Berlin A. A., Basin V. E. Osnovy adgezii polimerov. Moscow, Himiya, 1969, 320 p. (in Russian).

25. Astrahan E. M., Faerman V. T., Churikov D. G. et al. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti soedinenij materialov, Pat. RU 1702256 (in Russian).

26. **Mironov V. L.** Osnovy skaniruyushchej zondovoj mikroskopii, Moscow, Tekhnosfera, 2005, 144 p. (in Russian).

27. **Moshnikov V. A., Spivak Y. M.** Atomno-silovaya mikroskopiya dlya nanotekhnologii i diagnostiki, St.-Petersburg, Izd-vo SPbGETU "LETI", 2009, 80 p. (in Russian).

28. Moshnikov V. A., Spivak Yu. M., Alekseev P. A., Permyakov N. V. Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannyh materialov i pribornyh struktur, St.-Petersburg, Izd-vo SPbGETU "LETI", 2014, 144 p. (in Russian).

29. **Golovin Y. I.** Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films, *Physics of solid state*, 2008, vol. 50, no. 12, pp. 2205–2236.

30. **Marshall D. B., Evans A. G.** Measurement of adherence of residually stressed thin-films by indentation, *Applied Physics*, 1984, no. 56, pp. 2632–2638.

31. Suhodoeva N. V., Fedorova E. N., Turk V. et al. Opredelenie fiziko-mekhanicheskih svojstv zashchitnogo oksidnogo sloya metodom nanoindentirovaniya, *Vestnik SibGAU*, 2014, vol. 1, no. 53, pp. 174–179 (in Russian).

32. Lashkova N. A., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Alekseev P. A. Sposob opredeleniya adgezionnoj prochnosti pokrytij k podlozhke, Pat. RU 2635335 (in Russian).

33. Kalinin S. V., Rar A., Jesse S. A Decade of Piezoresponse Force Microscopy: Progress, Challenges and Opportunities, *IEEE Transactions on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control*, 2007, vol. 53, no. 12, pp. 2226–5.

Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 539.2

DOI: 10.17587/nmst.21.83-88

Д. Ю. Куранов, канд. физ.-мат. наук, ассистент, e-mail: d.kuranov@spbu.ru, **М. Е. Бедрина**, д-р физ.-мат. наук, доцент, e-mail: m.bedrina@spbu.ru, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОСТРУКТУР С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Поступила в редакцию 12.11.2018

Предложена модель, которая адекватно описывает изменения электронных свойств структур со сложным распределением электронной плотности, в том числе пленок из диэлектрика на поверхности подложки.

Определена зависимость потенциала ионизации фталоцианина цинка, напыленного на подложку, от параметров. Варьировали расстояние до подложки и диэлектрическую постоянную материала. Показано, что в присутствии подложки потенциал ионизации понижается на 1 эВ.

Ключевые слова: фталоцианин, порфирин, потенциал ионизации, метод функционала электронной плотности, энергия взаимодействия, диэлектрическая проницаемость

Введение

В настоящее время не существует моделей, которые могут адекватно описывать изменения электронных свойств структур со сложным распределением электронной плотности, в том числе наноматериалов и пленок на их основе, на поверхности подложки.

Разработка подобной модели крайне актуальна в связи с развитием инновационных технологий в микроэлектронике и энергетике.

Тонкие пленки, состоящие из фталоцианинов [1—3], порфиринов [4] и графена [5, 6], сами по себе обладают особыми свойствами, которые определенным образом изменяются при взаимодействии с поверхностью.

Математическая модель наноструктуры в поле подложки

В работах [7—9] рассматривается электростатическое взаимодействие в жидкости молекул, не являющихся математическими диполями, это взаимодействие учитывает неоднородность распределения в них электронной плотности.

Чтобы иметь возможность прогнозировать изменения электронных свойств материалов на подложке необходимо создать математическую модель взаимодействия многоцентровой многозарядной системы с диэлектриками и металлами. С учетом однородного электростатического поля диэлектрика предложена модель в формализме матрицы плотности, показывающая, каким образом изменяются фотохимические и фотоэлектронные свойства, определяемые потенциалом ионизации, под влиянием поверхности.

Методом электростатических изображений [10] можно получить выражение для энергии притяжения (взаимодействия) системы зарядов к плоской поверхности однородной среды с диэлектрической проницаемостью ξ:

$$U = -\frac{1}{2}\lambda(\xi)\sum_{A}\sum_{B}\zeta_{A}\zeta_{B}/\sqrt{R_{AB}^{2} + 4r_{A}r_{B}},$$
 (1)

$$\lambda(\xi) = \frac{\xi - 1}{\xi + 1},\tag{2}$$

$$R_{AB} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2}, \quad (3)$$

 ξ — диэлектрическая проницаемость — безразмерная величина (равна 1 для вакуума, лежит в диапазоне от 2 до 10 для диэлектриков и может быть приравнена бесконечности для металлов); ζ — эффективный заряд атома; R_{AB} — расстояние между зарядами атомов A и B; r_A , r_B — расстояние между зарядом и поверхностью, суммирование проводится по всем атомам системы. При рассмотрении молекулы как системы химически связанных атомов, энергия ее взаимодействия с поверхностью может быть получена усреднением величины U по зарядовым состояниям атомов:

$$\overline{U}_{AB} = \sum_{A} \overline{U}_{A} + \sum_{A < B} \overline{U}_{A < B}, \qquad (4)$$

 \overline{U}_A и $\overline{U}_{A < B}$ в правой части определяются следующими выражениями:

$$\overline{U}_{A} = -\frac{\xi - 1}{\xi + 1} [q_{A}^{2}]/4r_{A}, \qquad (5)$$

$$\overline{U}_{A < B} = -\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \left[q_A q_B \right] / \sqrt{R_{AB}^2 + 4r_A r_B}, \qquad (6)$$

q_A, *q_B* — заряды на соответствующих атомах.

Учитывая плоское строение рассматриваемых структур, получаем выражение для энергии взаимодействия молекулы с поверхностью:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{A} \left[\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_{A}^{2} \right] / r - \frac{1}{2} \sum_{A < B} 2 \left[\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_{A} q_{B} \right] / \sqrt{R_{AB}^{2} + 4r^{2}}.$$
 (7)

Заряд q_A на атоме (Z_A — заряд ядра) можно определить как

$$q_A = Z_A - \sum_{a \in A} P_{aa},\tag{8}$$

где P_{aa} — диагональные элементы матрицы плотности P_{ab} , характеризующие заселенность атомных орбиталей;

$$P_{ab} = \sum_{i=1}^{N} C_{ai} C_{bi}^{*},$$
 (9)

P_{ab} — одноэлектронная матрица плотности, представленная в базисе атомных орбиталей.

В результате применения этого метода были получены значения энергии взаимодействия плоских молекул с подложкой (диэлектриком или металлом). Если отдельно рассчитать энергию взаимодействия для нейтральной молекулы и для ионизированной молекулы (катион-радикала) и ввести эту поправку в значения энергий при вычислении потенциалов ионизации, то можно судить о том, как изменятся ионизационные и фотохимические свойства молекулы под влиянием поля подложки.

Фталоцианин на поверхности

Для проверки предлагаемого метода (4)—(9) была подробно изучена молекула фталоцианина цинка на подложках с различной диэлектрической проницаемостью и на разных расстояниях от поверхности. Были рассчитаны значения энергии взаимодействия нейтральной молекулы и ее катионрадикала с поверхностью для фиксированного расстояния r = 3,213 а. е., которое соответствует вандерваальсовым радиусам атомов (1,7 Å для атома С). Диэлектрическая проницаемость варьировалась от 1,5 до 100, что включает в себя практически весь диапазон ее изменения от органических растворителей до водных растворов (табл. 1). Для металлов диэлектрическую проницаемость можно принять равной бесконечности. Как и следовало ожидать, энергия взаимодействия однозарядного иона с поверхностью гораздо больше энергии взаимодействия нейтральной молекулы. Следует ожидать, что изменение этой величины будет, в основном, определять изменение потенциала ионизации молекулы на поверхности.

Для получения потенциала ионизации на поверхности I_s вычисленная в рамках предлагаемой модели поправка ΔI суммировалась с ранее рассчитанным в рамках квантовой механики потенциалом ионизации фталоцианината цинка, который равен 6,17 эВ. [11].

Энергия взаимодействия катион-радикала с поверхностью существенно увеличивается в диапазоне значений ξ от 1,5 до 11,5. Затем изменяется незначительно, а в районе от 80...100 до ∞ стремится к своему максимуму.

```
Таблица 1
Table 1
```

Зависимость энергии взаимодействия U и потенциала ионизации на поверхности I_s от диэлектрической проницаемости подложки ξ при r = 3,213 а. е.

Dependence of the interaction energy U an	d the ionization potential on
surface I, on the dielectric permeability of	substrate ξ at $r = 3.213$ a.u.
* 3 * * *	-

٤	<i>U</i> ,	a. u.	AL aV	L eV
ى ك	B3LYP	UB3LYP	$\Delta I, CV$	1 ₅ , c ,
1,5	-0,0038	-0,0141	-0,2803	5,8897
2	-0,0063	-0,0235	-0,4680	5,7020
2,5	-0,0082	-0,0303	-0,6013	5,5687
3	-0,0095	-0,0353	-0,7020	5,4680
3,5	-0,0106	-0,0392	-0,7782	5,3918
4	-0,0114	-0,0424	-0,8435	5,3265
4,5	-0,0121	-0,0449	-0,8925	5,2775
5	-0,0127	-0,0471	-0,9360	5,2340
5,5	-0,0132	-0,0489	-0,9714	5,1986
6	-0,0136	-0,0504	-1,0013	5,1687
6,5	-0,0139	-0,0518	-1,0313	5,1387
7	-0,0143	-0,0530	-1,0530	5,1170
7,5	-0,0145	-0,0540	-1,0748	5,0952
8	-0,0148	-0,0549	-1,0911	5,0789
8,5	-0,0150	-0,0557	-1,1074	5,0626
9	-0,0152	-0,0565	-1,1238	5,0462
9,5	-0,0154	-0,0572	-1,1374	5,0326
10	-0,0156	-0,0578	-1,1483	5,0217
10,5	-0,0157	-0,0583	-1,1591	5,0109
11	-0,0158	-0,0588	-1,1700	5,0000
11,5	-0,0160	-0,0593	-1,1782	4,9918
12	-0,0161	-0,0598	-1,1891	4,9809
16	-0,0168	-0,0623	-1,2381	4,9319
20	-0,0172	-0,0639	-1,2707	4,8993
40	-0,0181	-0,0672	-1,3360	4,8340
60	-0,0184	-0,0683	-1,3578	4,8122
80	-0,0185	-0,0689	-1,3714	4,7986
100	-0,0186	-0,0692	-1,3768	4,7932
œ	-0,0190	-0,0706	-1,4040	4,7660



Рис. 1. Зависимость энергии взаимодействия U от диэлектрической проницаемости подложки ξ

Fig. 1. Dependence of the interaction energy U on the dielectric permeability of substrate ξ



Рис. 2. Зависимость потенциала ионизации на поверхности *I_s* от диэлектрической проницаемости подложки ξ

Fig. 2. Dependence of the ionization potential on surface I_s on the dielectric permeability of substrate ξ



Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия U от расстояния r до поверхности

Fig. 3. Dependence of the interaction energy U on distance r to the surface

Кривая взаимодействия нейтральной молекулы с диэлектриком незначительно меняется с увеличением ξ. Наиболее существенные изменения наблюдаются при малых значениях ξ (рис. 1).

Кривая изменения потенциала ионизации I_s в зависимости от ξ представлена на рис. 2. Можно

видеть, что значительное падение потенциала ионизации наблюдается на поверхностях веществ со значениями диэлектрической проницаемости до 7,5. От $\xi = 7,5$ до $\xi = 11,5$ потенциал меняется несущественно. В эту область попадают оксиды различных металлов и кремний, чаще всего использующиеся в качестве подложек. Затем кривая асимптотически стремится к значению 4,77 эВ, что соответствует значению $\xi = \infty$, которое можно приписать металлам.

Было также рассмотрено взаимодействие молекулы фталоцианина цинка с подложкой (диэлектрическая проницаемость $\xi = \text{const} = 6$) на различных расстояниях до поверхности (табл. 2). Расстояние варьировалось от 1,5 а. е. (0,8 Å) до 10 а. е. (5,3 Å).

По мере удаления молекулы от поверхности влияние подложки на фотоэлектронные свойства молекулы уменьшается. Но даже для сравнительно большого расстояния 5,3 Å оно все равно заметно, потенциал ионизации понижается на 0,69 эВ.

Зависимость энергии взаимодействия нейтральной и ионизированной молекулы фталоцианината цинка от расстояния до подложки приведены на рис. 3.

В этом случае тенденции изменения энергий взаимодействия нейтральной молекулы и катионрадикала практически совпадают, хотя и различаются по абсолютной величине.

На рис. 4 представлена зависимость потенциала ионизации молекулы в поле подложки от расстояния.

Таблица 2 *Table 2*

Зависимость энергии взаимодействия U и потенциала ионизации на поверхности I_s от расстояния r при $\xi = 6$ Dependence of interaction energy U and ionization potential on surface I_s on distance r at $\xi = 6$

# 11	<i>U</i> , a	<i>U</i> , a. u.		I eV
7, u	B3LYP	UB3LYP	$\Delta I, CV$	1 ₅ , e v
1	-0,5086	-0,5779	-1,8857	4,2843
1,5	-0,1660	-0,2128	-1,2734	4,8966
2	-0,0648	-0,1056	-1,1102	5,0598
2,5	-0,0302	-0,0688	-1,0503	5,1197
3	-0,0167	-0,0540	-1,0149	5,1551
3,5	-0,0107	-0,0469	-0,9850	5,1850
4	-0,0076	-0,0429	-0,9605	5,2095
4,5	-0,0057	-0,0401	-0,9360	5,2340
5	-0,0045	-0,0379	-0,9088	5,2612
5,5	-0,0037	-0,0361	-0,8816	5,2884
6	-0,0030	-0,0346	-0,8598	5,3102
6,5	-0,0025	-0,0332	-0,8353	5,3347
7	-0,0021	-0,0319	-0,8109	5,3591
7,5	-0,0018	-0,0308	-0,7891	5,3809
8	-0,0015	-0,0297	-0,7673	5,4027
8,5	-0,0013	-0,0287	-0,7456	5,4244
9	-0,0011	-0,0278	-0,7265	5,4435
9,5	-0,0009	-0,0269	-0,7075	5,4625
10	-0,0008	-0,0261	-0,6884	5,4816

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 21, № 2, 2019



Рис. 4. Зависимость потенциала и
онизации на поверхности $I_{\rm s}$ от расстояния
 rдо поверхности

Fig. 4. Dependence of the ionization potential on surface I_s on distance r to the surface

Наблюдается практически гладкая кривая, которая свидетельствует о постепенном уменьшении эффекта воздействия подложки с увеличением расстояния до поверхности.

Заключение

Анализ результатов, полученных на основании предлагаемой методики, свидетельствует о том, что на значение потенциала ионизации молекулы, напыленной на поверхность, а следовательно, на ее электронные и оптические свойства влияет ряд факторов. В первую очередь — это диэлектрическая проницаемость материала, из которого изготовлена подложка, причем в диапазоне диэлектриков с ξ от 7,5 до 11,5 значение поверхностного потенциала ионизации меняется незначительно.

Потенциал ионизации наноструктуры на поверхности в то же время зависит и от того, каким образом выполнялось напыление, т. е. от расстояния молекул до подложки.

Список литературы

1. Seoudi R. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes // Journal of molecular structure. 2005. Vol. 753. P. 119–126.

2. Liu S. G., Liu Y. Q., Xu Y., Zhu D., Yu A., Zhao X. Synthesis, Langmuir-blodgett film, and second-order nonlinear optical property of a novel asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 690–695.

3. **Pradhan B., Pal A. J.** Organic photovoltaic devices: concentration gradient of donor and acceptor materials in the molecular scale // Synthetic metals. 2005. Vol. 155. P. 555–559.

4. Jaemyeng J., Rangaraju S. K., Mergu N., Young A. S. Synthesis, thermochromic, solvatochromic and axial ligation studies of Zn-porphyrin complex // Inorganica Chimica Acta. 2018. Vol. 469. P. 453–460.

5. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. P. 666-669.

6. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals // Proc. Nat. Acad. Sci. 2005. Vol. 102, N. 30. P. 10451–10453.

7. Семенов С. Г. Квантово-химическая модель молекулы в поляризующей среде // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42, № 3. С. 582—586.

8. Семенов С. Г. Расчет зонной структуры молекулы на поверхности в объеме полиэтилена // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 12. С. 3367—3369.

9. Karelson M. M., Zerner M. C. Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96, N. 17. P. 6949–6957.

10. Черноуцан А. И. Метод электростатических изображений // Квант. 1987. № 3. С. 39-42.

11. Бедрина М. Е., Егоров Н. В., Куранов Д. Ю., Семенов С. Г. Расчет фталоцианинатов цинка на высокопроизводительном вычислительном комплексе // Вестник СПбГУ. 2011. Сер. 10. Вып. 3. С. 13—21.

D. Y. Kuranov, Assistant, e-mail: d.kuranov@spbu.ru, **M. E. Bedrina**, Associate Professor, e-mail: m.bedrina@spbu.ru, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russian Federation

Corresponding author:

Kuranov Dmitriy Y., Assistant, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russian Federation, e-mail: d.kuranov@spbu.ru

Modeling of Interaction between the Nanostructures and the Surface

Received on November 12, 2018 Accepted on November 22, 2018

The authors of this work propose a model with an adequate description of variations in the electronic properties of the structures and a complex distribution of the electron density, including the dielectric films, on the surface of the substrate.

The authors determined the dependence of the ionization of the zinc phthalocyanine potential, deposited on the substrate, on the parameters. The authors varied the distances to the substrate and the dielectric constant of the material, and demonstrated that in the presence of the substrate the potential of ionization decreased by 1 eV.

Keywords: phthalocyanine, porphyrin, potential of ionization, electron density functional method, interaction energy, dielectric constant (permeability)

For citation:

Kuranov D. Y., Bedrina M. E. Modeling of Interaction between the Nanostructures and the Surface, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 83–88.

DOI: 10.17587/nmst.21.83-88

Introduction

There are no models, which can describe adequately the variations in the electronic properties of the structures with a complex distribution of the electron density, including nanomaterials and films on their basis, on the substrate surface.

Elaboration of such a model is extremely topical in connection with the development of the innovative technologies in microelectronics and power engineering.

The thin films consisting of phthalocyanines [1-3], porphyrins [4] and graphene [5, 6], themselves possess special properties, which vary in a certain way during interaction with the surface.

Mathematical model of a nanostructure in the substrate field

In [7–9] the electrostatic interaction in a liquid of the molecules, which are not mathematical dipoles, is considered, and this interaction takes into account the heterogeneity of distribution of the electron density in them.

In order to predict variation of the electronic properties of materials on a substrate, it is necessary to create a mathematical model of interaction of a multi-center, multi-charge system with dielectrics and metals.

With account of the homogeneous electrostatic field of the dielectric, a model was proposed in the formalism of the matrix density, showing variation of the photochemical and photoelectronic properties defined by the potential of ionization under the influence of the surface.

By the method of electrostatic images [10] it is possible to receive an expression for the energy of attraction (interaction) of the system of charges to a flat surface of a homogeneous environment with the dielectric permeability of ξ :

$$U = -\frac{1}{2}\lambda(\xi)\sum_{A}\sum_{B}\zeta_{A}\zeta_{B}/\sqrt{R_{AB}^{2} + 4r_{A}r_{B}},\qquad(1)$$

$$\lambda(\xi) = \frac{\xi - 1}{\xi + 1},\tag{2}$$

$$R_{AB} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2}, \quad (3)$$

 ξ — dielectric permeability — dimensionless value (it is equal to 1 for vacuum, it lays within the range from 2 up to 10 for dielectrics and can be considered equal to infinity for the metals); ζ — effective charge of an atom; R_{AB} — distance between the charges of atoms A and B; r_A , r_B — distance between a charge and the surface, the summation is done by all the atoms of the system. If a molecule is considered as a system of chemically connected atoms, the energy of its interaction with the surface can be received by averaging of the value of U by the charge states of the atoms:

$$\overline{U}_{AB} = \sum_{A} \overline{U}_{A} + \sum_{A < B} \overline{U}_{A < B}, \qquad (4)$$

 \overline{U}_A and $\overline{U}_{A < B}$ in the right part are defined by the following expressions:

$$\overline{U}_{A} = -\frac{\xi - 1}{\xi + 1} [q_{A}^{2}]/4r_{A},$$
(5)

$$\overline{U}_{A < B} = -\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \left[q_A q_B \right] / \sqrt{R_{AB}^2 + 4r_A r_B}, \qquad (6)$$

 q_A , q_B – charges on the corresponding atoms.

Considering a flat structure of the considered substances, we receive the expression for the energy of interaction of a molecule with the surface:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{A} \left[\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_{A}^{2} \right] / r - \frac{1}{2} \sum_{A < B} \left[\frac{\xi - 1}{\xi + 1} q_{A} q_{B} \right] / \sqrt{R_{AB}^{2} + 4r^{2}}.$$
 (7)

The charge of q_A on an atom (Z_A is the charge of the nucleus) can be defined as:

$$q_A = Z_A - \sum_{a \in A} P_{aa},\tag{8}$$

where P_{aa} — diagonal elements of the matrix density of P_{ab} characterizing population of the nuclear orbitals;

$$P_{ab} = \sum_{i=1}^{N} C_{ai} C_{bi}^{*}, \qquad (9)$$

 P_{ab} — one-electron matrix of density presented in the basis of the atomic orbitals.

As a result of application of this method the values of the interaction energy of the flat molecules with the substrate (dielectric or metal) were received. If we calculate separately the interaction energy for a neutral molecule and for an ionized molecule (cation radical), and introduce this amendment into the values of energies during calculation of the ionization potentials, it is possible to judge, how the ionized and photochemical properties of a molecule change under the influence of the substrate field.

Phthalocyanine on the surface

For verification of the proposed method (4–9) the authors studied in detail the molecule of zinc phthalocyanine on the substrates with various dielectric permeabilities and at different distances from the surface. The values of the energy of interaction of a neutral molecule and its cation radical with the surface were calculated for the fixed distance of r = 3.213 a.u., which corresponds to the Van der Waals radiuses of atoms (1.7 Å for C atom). The dielectric permeability varied from 1.5 up to 100, which included all the range of its variation from the organic solvents up to the water solutions (table 1). For metals the dielectric permeability can be accepted as equal to infinity. As it would be logical to expect, the energy of interaction of a one-charge ion with the surface is much more than the energy of interaction of a neutral molecule. It should be expected, that variation of this value will mainly be defined by the variation of the ionization potential of a molecule on the surface.

For reception of the ionization potential on the surface of I_s , the amendment of ΔI , calculated within the framework of the proposed model, was summarized with the zinc phthalocyanine, calculated earlier within the framework of the quantum mechanics ionization potential, which was equal to 6.17 eV. [11].

The energy of interaction of a cation radical with the surface essentially increases in the range of values ξ from 1.5 up to 11.5. Then it varies slightly, and in the area from 80...100 up to ∞ aspires to its maximum.

The curve of interaction of a neutral molecule with a dielectric varies insignificantly with an increase of ξ . The most essential variations are observed at small values of ξ (fig. 1).

The curve of variation of the ionization potential depending on ξ is presented in fig. 2. It is possible to see, that a considerable decrease of the ionization potential is observed on the surfaces of the substances with the values of the dielectric permeability up to 7.5. From $\xi = 7.5$ up to $\xi = 11.5$ the potential does not vary essentially. Oxides of various metals and silicon, frequently used as substrates, get into this area. Then, the curve asymptotically aspires to the value of 4.77 eV, which corresponds to value $\xi = \infty$ which can be attributed to metals.

Besides, the interactions of a molecule of zinc phthalocyanine with the substrate (dielectric permeability of $\xi = \text{const} = 6$) at various distances to the surface were considered (table 2). The distances varied from 1.5 a. u. (0.8 Å) up to 10 a. u. (5.3 Å).

The further is a molecule from the surface, the less is the influence of the substrate on the photoelectronic properties of the molecule. But even for a rather big distance of 5.3 Å it is all the same appreciable, and the ionization potential goes down by 0.69 eV.

Dependence of the interaction energy of the neutral and ionized molecule of zinc phthalocyanine on distance to the substrate is presented in fig. 3.

In this case the trends for variation of the interaction energies of a neutral molecule and of a cation radical practically coincide, although they differ by the absolute values.

Fig. 4 presents the dependence of the ionization potential of a molecule in the substrate field on distance.

We observe a practically smooth curve, which testifies to a gradual reduction of the effect of influence of the substrate with an increase of the distance to the surface.

Conclusion

An analysis of the results received on the basis of the proposed technique testifies to the fact that the value of the ionization potential of a molecule deposited on the surface, and, hence, its electronic and optical properties are influenced by a number of factors.

First of all, this is the dielectric permeability of a material, of which the substrate is made, at that, within the range of the dielectrics with ξ from 7.5 up to 11.5 the value of the surface potential of ionization varies insignificantly. At the same time, the ionization potential of a nanostructure on the surface also depends on the fact how the deposition was carried out, i.e. on the distance of molecules to the substrate.

References

1. **Saudi R.** FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *Journal of molecular structure*, 2005, vol. 753, pp. 119–126.

2. Liu S. G., Liu Y. Q., Xu Y., Zhu D., Yu A., Zhao X. Synthesis, Langmuir-blodgett film, and second-order nonlinear optical property of a novel asymmetrically substituted metal-free phthalocyanine, *Langmuir*, 1998, vol. 14, pp. 690–695.

3. **Pradhan B., Pal A. J.** Organic photovoltaic devices: concentration gradient of donor and acceptor materials in the molecular scale, *Synthetic metals*, 2005, vol. 155, pp. 555–559.

4. Jaemyeng J., Rangaraju S. K., Mergu N., Young A. S. Synthesis, thermochromic, solvatochromic and axial ligation studies of Zn-porphyrin complex, *Inorganica Chimica Acta*, 2018, vol. 469, pp. 453–460.

5. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666–669.

6. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2005, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453.

7. **Semenov S. G.** Kvantovohimicheskaya model molekuly v polyarizuyushchej srede, *Zhurnal strukturnoj himii*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 582–586 (in Russian).

8. **Semenov S. G.** Raschet zonnoj struktury molekuly na poverhnosti v obeme poliehtilena, *Zhurnal strukturnoj himii*, 1990, vol. 64, no. 12, pp. 3367–3369 (in Russian).

9. Karelson M. M., Zerner M. C. Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, 1992, vol. 96, no. 17, pp. 6949–6957.

10. Chernoutsan A. I. Metod ehlektrostaticheskih izobrazhenij, *Kvant*, 1987, vol. 3, pp. 39–42 (in Russian).

11. Bedrina M. E., Egorov N. V., Kuranov D. Y., Semenov S. G. Raschet ftalocianinatov cinka na vysokoproizvoditelnom vychislitelnom komplekse, *Vestnik SPbGU*, 2011, vol. 10, is. 3, pp. 13–21 (in Russian). В. Е. Калёнов, инженер, vekakyonov@gmail.com, А. В. Корляков, д-р техн. наук, директор, НОЦ "Нанотехнологии", Н. И. Алексеев, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., А. П. Бройко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., А. В. Лагош, электроник, В. В. Лучинин, д-р техн. наук, директор ИЦ ЦМИД, И. К. Хмельницкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИПМК-АКТЮАТОРА

Поступила в редакцию 12.11.2018

Актюаторы на основе ионных полимер-металлических композитов (ИПМК-актюаторы) широко используют для преобразования запасенной и индуцируемой энергии в механическое перемещение. Работа ИПМК-актюатора описывается системой нелинейных уравнений, состоящей из уравнения Нернста—Планка, уравнения Пуассона и уравнения механики твердого тела. Эти уравнения в комплексе можно решить, только используя специальные программы. Метод электромеханических аналогий, примененный для описания ИПМК-актюатора в данной работе, позволяет представить работу преобразователя с помощью совокупности систем линейных уравнений.

Ключевые слова: актюаторы, ионные полимер-металлические композиты, электромеханическая модель, электроактивные полимеры

Введение

Уравнения, описывающие объекты различной физической природы, имеют общие черты. Эта общность используется в рамках систем различных аналогий. В микросистемной технике при анализе сложных объектов часто применяют электромеханические аналогии.

Аналитическое моделирование различных объектов методом электромеханических аналогий позволяет наглядно описать сопряженные объекты различной физической природы. Модели, полученные методом электромеханических аналогий, широко используют в автоматизированных и адаптивных системах, поскольку данный метод позволяет описывать взаимодействие сложных систем физических объектов с помощью линейных уравнений.

Метод электромеханических аналогий применим только для объектов с малыми приращениями исследуемых параметров и на частотах, много меньших резонансной частоты рассматриваемого объекта, но он позволяет анализировать системы с распределенными и сосредоточенными параметрами [1—2].

Принцип работы ИПМК-актюатора

ИПМК-актюатор представляет собой консольную балку, состоящую из ионообменной мембраны* с нанесенными на нее электродами. Принцип работы такого актюатора заключается в перераспределении ионов в ионообменных мембранах после приложения электрического поля. Движение ионов одного знака в мембране под действием внешнего электрического поля приводит к появлению электроосмотического потока жидкости от анода к катоду, вследствие чего у одного из электродов создается избыточное давление жидкости. Разность давлений на электродах приводит к деформации актюатора [3—5].

ИПМК-актюаторы широко используют при создании движителей микро- и мини-робототехнических систем [6]. Они позволяют создавать перемещения и усилия, большие, чем у электростатических и пьезоэлектрических актюаторов, потребляют меньше энергии и имеют больший КПД, чем термомеханические актюаторы [7, 8].

Электромеханическая модель

В рамках электромеханической модели ИПМКактюатор необходимо рассматривать в удельных величинах. Для этого разделим балку на участки (рис. 1) так, чтобы на каждом участке выполнялось неравенство $f_i \gg f$ (предел применимости метода электромеханических аналогий), где f_i — резонанс-



Рис. 1. Модель актюатора *Fig. 1. Model of the actuator*

^{*} Термином "ионообменная мембрана" будем для краткости обозначать мембрану из ионообменного материала.

ная частота выбранного участка балки; *f* — рабочая частота.

Данная модель предполагает наличие в системе трех преобразователей:

1) преобразователя напряжения (тока) в давление (объемный поток);

2) преобразователя давления (объемного потока) в момент (угол поворота);

3) преобразователя момента (угла поворота) в силу (перемещение).

Система уравнений, характеризирующих работу каждого из перечисленных выше преобразователей, в общем виде выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} dF_1 = k_{11}dq_1 + k_{12}dF_2 \\ q_2 = k_{21}dq_1 + k_{22}dF_2 \end{cases},$$

где F_1 , F_2 — обобщенные потенциалы первой и второй системы соответственно; q_1 , q_2 — обобщенные параметры первой и второй систем соответственно; k_{12} , k_{21} — перекрестные коэффициенты преобразования; k_{11} , k_{22} — собственные обобщенные коэффициенты.

1. Преобразователь напряжения (тока) в давление (объемный поток)

Этот преобразователь основан на явлении электроосмоса, и система описывающих его уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} j = k_{11}E + k_{12}j_V \\ \nabla P = k_{21}E + k_{22}j_V \end{cases}$$

где j — плотность тока; E — напряженность электрического поля; j_V — удельный объемный поток; ∇P — градиент давления.

Для описания электроосмотических процессов в рассматриваемой структуре предположим, что жидкость, содержащая ионы, передвигается в мем-





бране по каналам толщиной δ , тогда выражение для тока в мембране за счет приложенного напряжения в слое *dh* (рис. 2) будет иметь следующий вид:

$$I = \frac{d}{dt}(CU) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 b}{\delta} U\vartheta,$$

где є — относительная диэлектрическая проницаемость материала; ε_0 — диэлектрическая постоянная; b — ширина актюатора; U — управляющее напряжение; ϑ — скорость потока ионов.

Преобразуем последнее выражение в выражение для плотности тока:

$$j = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} \vartheta.$$

Введем понятие удельного объемного потока, имеющего следующий вид:

$$j_V = \frac{dV/dt}{S} = \frac{dh}{dt} = 9.$$

Тогда перекрестный коэффициент преобразования можно представить в виде

$$k_{12} = \frac{dj}{dj_V} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2}.$$

Разность давлений, возникающая у электродов за счет электроосмоса, описывается таким выражением:

$$\Delta P = -\frac{qE}{S} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{\delta^2} \Delta U,$$

где E — напряженность электрического поля; ΔU — разность потенциалов в слое h_1 .

Из этого выражения можно получить второй перекрестный коэффициент преобразования:

$$k_{21} = \frac{\Delta P}{\Delta U} = \frac{\nabla P}{\nabla U} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2}$$

Найдем собственные обобщенные коэффициенты. Из закона Ома в дифференциальном виде следует, что

$$k_{11} = \sigma^*,$$

где σ^{*} — эффективная проводимость (величина, характеризующая проводимость материала мембраны с учетом ионного потока).

Известно, что

$$j_V = K \nabla P,$$

где К — коэффициент фильтрации.

Преобразуем последнее равенство следующим образом:

$$j_V = \frac{I_V}{S} = K \frac{\Delta P}{h},$$

тогда

$$\Delta P = \frac{1}{K} \cdot \frac{h}{S} I_V.$$

Видно, что величина h/(KS) аналогична сопротивлению, в данном случае она соответствует гидросопротивлению движению ионов в растворе по порам мембраны. По аналогии можно записать:

$$R_g = \frac{12\mu}{\delta^2} \frac{h}{S}$$

где µ — динамическая вязкость раствора.

Таким образом, получим, что

$$\frac{1}{K} = \frac{12\mu}{\delta^2}$$

Тогда второй собственный обобщенный параметр можно представить в виде

$$k_{22} = \frac{12\mu}{\delta^2}.$$

На основе полученных выражений можно составить систему уравнений для первого преобразователя:

$$\begin{cases} j = \sigma^* E + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} j_V \\ \nabla P = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} E + \frac{12\mu}{\delta^2} j_V \end{cases}$$

Знак "минус" во втором уравнении обусловлен разными направлениями приложенного электрического поля и действием в связи с этим уравновешивающего градиента давлений.

2. Преобразователь давления (объемного потока) в момент (угол поворота)

Система уравнений, описывающих этот преобразователь, выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} M_1 = \gamma_{11}\dot{\alpha}_1 + \gamma_{12}\nabla P \\ j_V = \gamma_{21}\dot{\alpha}_1 + \gamma_{22}\nabla P \end{cases},$$

где M_1 — удельный момент, действующий на единицу площади; $\alpha_1 = \alpha/l_1$ — угол поворота на единицу длины; $\dot{\alpha}_1$ — скорость изменения удельного угла поворота.

Действующий момент на участке l_1 (рис. 3) описывается выражением

$$dM = PS_1h_1 = \nabla Ph_1^2 bdh_1.$$



Рис. 3. Пояснения к расчету преобразователя давления в момент Fig. 3. Explanations to calculation of the converter of pressure into a moment

Для удельного момента на единицу площади будет справедливо выражение

$$M_1 = \frac{dM}{bdh_1} = h_1^2 \nabla P.$$

Таким образом, систему уравнений, характеризующих второй преобразователь, можно представить в следующем виде:

$$\begin{cases} M_1 = \frac{g^*}{j\omega}\dot{\alpha}_1 + h_1^2 \nabla P\\ j_V = -h_1^2\dot{\alpha}_1 + K\nabla P \end{cases},$$

где *g*^{*} — эффективная податливость кручению.

3. Преобразователь момента (угла поворота) в силу (перемещение)

Система уравнений этого преобразователя имеет вид:

$$\begin{cases} \Delta y = \lambda_{11} F + \lambda_{12} \Delta \alpha \\ M = \lambda_{21} F + \lambda_{22} \Delta \alpha \end{cases},$$

где Δy — перемещение; $\Delta \alpha$ — изменение угла поворота.

Перекрестные и собственные коэффициенты находим из известных уравнений для балки, защемленной с одного конца. В связи с этим систему уравнений для данного преобразователя можно представить следующим образом:

$$\begin{cases} \Delta y = \frac{l_1^3}{3EJ_Z}F + \frac{l_1^2}{2EJ_Z}M\\ \Delta \alpha = \frac{l_1^2}{2EJ_Z}F + \frac{l_1}{EJ_Z}M \end{cases} \end{cases}$$

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 21, № 2, 2019 —



Рис. 4. Схема-аналог участка l_1 **ИПМК-актюатора:** N_1 , N_2 , N_3 — коэффициенты преобразования, соответствующие перекрестным коэффициентам; C — емкость актюатора между верхним и нижним электродами; r — сопротивление, обусловленное ионным транспортом; $m_e = 0, 2m_0$ — эффективная масса; Z_w — элемент Варбурга; Rm — сопротивление электродов; R_{yT} — сопротивление "утечки"; R^* — сопротивление ИМПКактюатора в поперечном направлении

Fig. 4. Scheme-analogue of site l_1 of IPMC-actuator: N_1 , N_2 , N_3 — conversion coefficients corresponding to the cross coefficients; C — capacity of the actuator between the top and bottom electrodes; r — resistance determined by the ionic transport; $m_e = 0, 2m_0$ — effective mass; Z_w — Warburg element; Rm — resistance of the electrodes; R_{ym} — resistance of leakage; R^* resistance of the IPMC actuator in the cross direction



Fig. 5. Full scheme-analogue of the IPMC-actuator

где *E* — модуль Юнга материала балки; *J_Z* — момент инерции сечения.

Представим последнюю систему уравнений в более удобном виде. Для этого найдем зависимость перемещения от угла:

$$\frac{\Delta y}{l_1/2} = \tan \Delta \alpha \approx \Delta \alpha$$

или

$$\frac{\Delta y}{\Delta \alpha} = \frac{l_1}{2}.$$

Из второго уравнения последней системы получим следующее равенство:

$$\left.\frac{dM}{dF}\right|_{\Delta\alpha = 0} = -\frac{l_1}{2}.$$

Представим последнюю систему уравнений для третьего преобразователя следующим образом:

$$\begin{cases} \Delta y = 0F + \frac{l_1}{2}\Delta \alpha \\ M = -\frac{l_1}{2}F + \frac{EJ_Z}{l_1}\Delta \alpha \end{cases}.$$

Схема-аналог для участка длиной *l*₁ ИПМК-актюатора представлена на рис. 4.

Применительно к этой схеме справедливы следующие соотношения:

$$R^* = \frac{h}{\sigma^* b l_1};$$

$$g^* = \frac{1}{j\omega} \frac{Ebh^3}{12l_1};$$

$$g_e = \frac{E_e b h^2 h_e}{2l_1};$$

$$Z_u = \frac{A_w}{2l_1} (1 - b);$$

где g_e — жесткость электродов на кручение.

 $\sqrt{\omega}$

Полная схема-аналог всего ИПМК-актюатора представлена на рис. 5.

При сопряжении элементов балки длинами $l_1, l_2, ..., l_N$ появляются дополнительные элементы: R_{surf} — сопротивление верхне-

го и нижнего электродов на каждом участке; R_r — разгрузочное сопротивление, связанное с появлением разности давлений на границе участков, на которые разбита балка; m — полная масса каждого участка.

Моделирование

На основе схемы-аналога, представленной на рис. 4, можно построить АЧХ актюатора. Для этого по правилам переноса элементов через преобразователь преобразуем схему к виду, представлен-







Fig. 7. Comparison of the results of modeling and experiment

ному на рис. 6, где приняты следующие допущения: $Rm \ll R$ и $Rm \ll r$ при F = 0.

Тогда

$$\begin{split} C_m^* &= \frac{1}{g} \, N_2^2 \, N_1^2 \, ; \\ L^* &= \frac{m_e}{N_3^2 N_2^2 N_1^2} \, ; \\ R_{\rm yT}^* &= R_{\rm yT} / N_1^2 \, . \end{split}$$

Результаты моделирования АЧХ и результаты эксперимента показаны на рис. 7. Образец был создан по технологии, описанной в работах [3, 9, 10], и представляет собой консольную балку из полимера Nafion 117 длиной 25 мм, шириной 5 мм, толщиной 200 мкм.

Заключение

Методом аналогий построена электромеханическая модель ИПМК-актюатора. В рамках данной модели сформулировано предположение о наличии в системе трех преобразователей:

1) преобразователя напряжения (тока) в давление (объемный поток);

2) преобразователя давления (объемного потока) в момент (угол поворота);

3) преобразователя момента (угла поворота) в силу (перемещение).

Для каждого преобразователя представлена система уравнений и получены перекрестные и собственные коэффициенты преобразования. На основе систем уравнений построена схема-аналог. Проведено сравнение результатов моделирования с результатами эксперимента.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ (проект № 16-19-00107).

Список литературы

1. Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Khmelnitskiy I. K., Broyko A. P., Korlyakov A. V. The Electromechanical Model of Ionic Polymer-Metal Composite Actuator // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), 2017. P. 883–886.

2. Lagosh A. V., Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. Modeling of IPMC Actuator // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), 2017. P. 916–918.

3. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Актюаторы на основе ионных полимерметаллических композитов // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 5. С. 277—285.

4. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer—metal composites: I. Fundamentals. Smart Mater. Struct., vol. 10, 2001, pp. 819—833.

5. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles — a review // Smart Mater. Struct. 1998. Vol. 7. Is. 6. P. 15–30.

6. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Разработка микроактюаторов на основе электроактивных полимеров для биомиметических робототехнических систем // Биотехносфера. 2015. № 6. С. 41—47.

7. Каленов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В., Хмельницкий И. К. и др. Микродвижители для микроробототехники // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12 (161). С. 41—46.

8. Каленов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Лагош А. В., Крот А. И. Разработка и исследование термомеханических биморфных микроактюаторов // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 12 (185). С. 56—62.

9. Khmelnitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 857, 012018.

10. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), 2017. P. 892–895. V. E. Kalyonov, Engineer, e-mail: vekakyonov@gmail.com, A. V. Korlyakov, D. Sc., Director of Nanotechnologies Center, N. I. Alekseyev, D. Sc., Leading Researcher,
A. P. Broyko, Ph. D., Senior Researcher, A. V. Lagosh, Specialist in Electronics, V. V. Luchinin, D. Sc., Director of IC CMID, I. K. Khmelnitskiy, Ph. D., Senior Researcher, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", 197376 St. Petersburg, Russian Federation

Corresponding author: **Kalyonov V. E.,** Engineer, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: vekakyonov@gmail.com

Electromechanical Model of IPMC-Actuator

Received on November 12, 2018 Accepted on December 03, 2018

Ionic polymer-metal composite actuators (IPMC-actuators) are widely used to convert stored and induced energy into mechanical displacement in microrobotic systems. In this article IPMC-actuators are considered as a console balk, that consist of an ionexchange polymer (Nafion 117), which coated on both sides with a conductive metal. The applied electric field is causes mechanical deformation of the actuator. Opposite, mechanical deformation of the material is causes the measurable electrical signal. In this way the work of the IPMC-actuator is described by a system of nonlinear equations consisting of the Nernst-Planck equation, the Poisson equation and the equation of solid mechanics. The first equation describes behavior of ions flow in the ion-exchange polymer. The second one connects with the applied electric field. And the third equation describes mechanic behavior of IPMC-actuator. These equations can be solved in complex only using special programs like Comsol Multyphisics. The method of Electromechanical analogies applied to the description of the IPMC-actuator in this article allows us to present the operation of the tranducer using a set of systems of linear equations. But this method has limited such as its can use only for systems with small increments of the studied parameters and have frequency range up to resonance frequency.

Keywords: actuators, ionic polymer-metal composites, electromechanical model, electroactive polymers

For citation:

Kalyonov V. E., Korlyakov A. V., Alekseyev N. I., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Khmelnitskiy I. K. Electromechanical Model of IPMC-Actuator, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 89–97.

DOI: 10.17587/nmst.21.89-97

Intorduction

The equations describing objects of various physical natures have common features. These common features are used within the systems of various analogues. Microsystem technologies often use electromechanical analogues for analysis of complex objects.

Analytical modelling of various objects by the method of electromechanical analogies allows us to describe visually the conjugate objects of various physical natures. The models received by the method of the electromechanical analogies are widely used in the automated and adaptive systems, because the given method allows us to describe interaction of complex systems of physical objects by means of the linear equations.

The method of electromechanical analogies is applicable only for the objects with small increments of the investigated parameters and on the frequencies of considerably smaller resonant frequency of a considered object, but it allows us to analyse the systems with the distributed and concentrated parameters [1-2].

Principle of Operation of an IPMC-Actuator

An IPMC actuator is a console beam consisting of an ion-exchange membrane* with electrodes deposited on it. The principle of operation of such an actuator consists in redistribution of the ions in the ion-exchange membranes after application of the electric field. Movement of the ions of one sign in a membrane under the influence of the external electric field leads to occurrence of an electroosmotic flow of a liquid from the anode to the cathode, owing to which a superfluous pressure of the liquid is created at one of the electrodes. The difference of pressures on the electrodes leads to a deformation of the actuator [3–5].

IPMC-actuators are widely used for development of the propulsion devices for the micro- and minirobottechnical systems [6]. They allow us to ensure movements and efforts greater, than the electrostatic and piezoelectric actuators, consume less energy and have

^{*} The term of "ion-exchange membrane" means a membrane from an ion-exchange material.

higher coefficient of efficiency, than the thermomechanical actuators [7, 8].

Electromechanical model

Within the framework of an electromechanical model an IPMC-actuator should be considered in specific values. For this purpose we will divide a beam into sections (fig. 1), so that for each section the inequality of $f_i \gg f$ is true (the limit of applicability of the method of electromechanical analogies), where f_i — resonant frequency of the selected site of the beam; f — working frequency.

It is assumed that the given model has three converters in the system:

1) converter of tension (current) into pressure (volume flow);

2) converter of pressure (volume flow) into a moment (turn angle);

3) converter of moment (turn angle) into force (movement).

The system of equations characterizing operation of each of the above-enumerated converters in general looks like the following:

$$\begin{cases} dF_1 = k_{11}dq_1 + k_{12}dF_2 \\ q_2 = k_{21}dq_1 + k_{22}dF_2 \end{cases}$$

where F_1 , F_2 — generalised potentials of the first and second system, accordingly; q_1 , q_2 — generalised parameters of the first and second systems, accordingly; k_{12} , k_{21} — cross conversion coefficients; k_{11} , k_{22} — own generalised coefficients.

1. Converter of tension (current) into pressure (volume flow)

This converter is based on the phenomenon of electroosmosis, and the system of the equations describing it looks like the following:

$$\begin{cases} j = k_{11}E + k_{12}j_V \\ \nabla P = k_{21}E + k_{22}j_V \end{cases}$$

where j — current density; E — electric field intensity; j_V — specific volume flow; ∇P — pressure gradient.

For description of the electroosmotic processes in the considered structure we will assume, that the liquid containing ions moves in a membrane via the channels with thickness of δ , then the expression for the current in the membrane due to the applied pressure in layer *dh* (fig. 2) will look like the following:

$$I = \frac{d}{dt}(CU) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 b}{\delta} U\vartheta$$

where ε — relative dielectric permeability of a material; ε_0 — dielectric constant; *b* — width of the actuator; *U* — control voltage; ϑ — speed of the ion flow.

$$j = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} \vartheta.$$

Let us introduce a concept of the specific volume flow, which looks like the following:

$$j_V = \frac{dV/dt}{S} = \frac{dh}{dt} = 9.$$

Then it will be possible to present the cross coefficient of conversion in the following way:

$$k_{12} = \frac{dj}{dj_V} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{\delta^2}$$

The pressure difference arising at the electrodes due to electroosmosis is described by the following expression:

$$\Delta P = -\frac{qE}{S} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{\delta^2} \Delta U,$$

where E — intensity of the electric field; ΔU — potential difference in layer h_1 .

From this expression it is possible to receive the second cross coefficient of conversion:

$$k_{21} = \frac{\Delta P}{\Delta U} = \frac{\nabla P}{\nabla U} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2}.$$

Let us find the own generalised coefficients. From the Ohm law in a differential form it follows that

$$k_{11} = \sigma^*,$$

where σ^* — effective conductivity (the value characterizing the conductivity of the material of a membrane taking into account the ionic flow).

As is known,

$$j_V = K \nabla P,$$

where K — filtration coefficient.

Let us convert the last equality in the following way:

$$j_V = \frac{I_V}{S} = K \frac{\Delta P}{h},$$

then

$$\Delta P = \frac{1}{K} \cdot \frac{h}{S} I_V$$

It is obvious that the value of h/(KS) is similar to the resistance, and in this case it corresponds to the hydro-resistance of the movement of ions in a solution via the

membrane pores. In a similar way we can put down the following:

$$R_g = \frac{12\mu}{\delta^2} \frac{h}{S},$$

where μ – dynamic solution viscosity.

Thus we will get:

$$\frac{1}{K} = \frac{12\mu}{\delta^2}.$$

Then it is possible to present the second own generalized parameter in the following way:

$$k_{22} = \frac{12\mu}{\delta^2}$$

On the basis of the received expressions it is possible to present a system of equations for the first converter:

$$\begin{cases} j = \sigma^* E + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} j_V \\ \nabla P = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{\delta^2} E + \frac{12\mu}{\delta^2} j_V \end{cases}$$

The "minus" sign in the second equation is due to different directions of the applied electric field and the influence in this connection of a counterbalancing gradient of pressure.

2. Pressure converter (volume flow) during the moment (turn angle)

The system of equations, describing this converter, looks like the following:

$$\begin{cases} M_1 = \gamma_{11} \dot{\alpha}_1 + \gamma_{12} \nabla P \\ j_V = \gamma_{21} \dot{\alpha}_1 + \gamma_{22} \nabla P \end{cases},$$

where M_1 — specific moment operating on a unit of the area; $\alpha_1 = \alpha/l_1$ — turn angle on a unit of the length; $\dot{\alpha}_1$ — speed of the change of the specific turn angle.

The moment operating on site l_1 (fig. 3) is described by the following expression:

$$dM = PS_1h_1 = \nabla Ph_1^2 bdh_1.$$

For the specific moment per area unit the following expression will be fair:

$$M_1 = \frac{dM}{bdh_1} = h_1^2 \nabla P$$

Thus, the system of the equations characterising the second converter can be presented in the following way:

$$\begin{cases} M_1 = \frac{g^*}{j\omega} \dot{\alpha}_1 + h_1^2 \nabla P \\ j_V = -h_1^2 \dot{\alpha}_1 + K \nabla P \end{cases},$$

where g^* — effective pliability to torsion.

3. Converter of the moment (turn angle) into force (movement)

The system of the equations of this converter looks like the following:

$$\begin{cases} \Delta y = \lambda_{11} F + \lambda_{12} \Delta \alpha \\ M = \lambda_{21} F + \lambda_{22} \Delta \alpha \end{cases}$$

where Δy – movement; $\Delta \alpha$ – change of the turn angle.

The cross and own coefficients are found from the known equations for a beam jammed from one end. In this connection for the given converter it is possible to present the system of the equations in the following way:

$$\begin{cases} \Delta y = \frac{l_1^3}{3EJ_Z}F + \frac{l_1^2}{2EJ_Z}M\\ \Delta \alpha = \frac{l_1^2}{2EJ_Z}F + \frac{l_1}{EJ_Z}M \end{cases}$$

where E — Young modulus of the beam material; J_Z — moment of inertia of the cross section

Let us present the last system of the equations in a more convenient form. For this purpose we will find dependence of movement on the angle:

$$\frac{\Delta y}{l_1/2} = \tan \Delta \alpha \approx \Delta \alpha$$

or

$$\frac{\Delta y}{\Delta \alpha} = \frac{l_1}{2}$$

From the second equation of the last system we will receive the following equality:

$$\left.\frac{dM}{dF}\right|_{\Delta\alpha = 0} = -\frac{l_1}{2}.$$

Let us present the last system of the equations for the third converter in the following way:

$$\Delta y = 0F + \frac{l_1}{2}\Delta\alpha$$
$$M = -\frac{l_1}{2}F + \frac{EJ_Z}{l_1}\Delta\alpha$$

A scheme-analogue for the section with length l_1 of IPMC-actuator is presented in fig. 4.

With reference to this scheme the following correlations are fair:

$$R^* = \frac{h}{\sigma^* b l_1};$$

$$g^* = \frac{1}{j\omega} \frac{Ebh^3}{12l_1};$$
$$g_e = \frac{E_e bh^2 h_e}{2l_1};$$
$$Z_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} (1 - j),$$

where g_e – torsional rigidity of the electrons.

A full scheme-analogue for the whole of IPMC-actuator is presented in fig. 5.

During an interface of the beam elements by lengths l_1 , l_2 , ..., l_N additional elements appear: R_{surf} – resistance of the top and bottom electrodes on each site; R_r – unloading resistance connected with occurrence of the pressure difference on the border of the sites, into which the beam is broken; m – full mass of each site.

Modeling

On the basis of the scheme-analogue presented in fig. 4 it is possible to construct AFC of an actuator. For this purpose by rules of transfer of elements through the converter we will transform the scheme to the kind presented in fig. 6, where the following assumptions are accepted: $Rm \ll R$ and $Rm \ll r$ at F = 0.

Then:

$$C_m^* = \frac{1}{g} N_2^2 N_1^2;$$

$$L^* = \frac{m_e}{N_3^2 N_2^2 N_1^2};$$

$$R_{\rm yT}^* = R_{\rm yT}/N_1^2.$$

The results of modelling of AFC and the results of the experiment are presented in fig. 7. A sample was made by the technology described in the works [3, 9, 10]. It is a console beam from Nafion 117 polymer with length of 25 mm, width of 5 mm, and thickness of 200 μ m.

Conclusion

An electromechanical model of an IPMC actuator was constructed by the method of analogies. Within the framework of the given model the following assumption concerning the presence in the system of three converters was formulated:

1) converter of tension (current) into pressure (volume flow); 2) converter of pressure (volume flow) into a moment (turn angle);

3) converter of the moment (turn angle) into force (movement).

For each converter a system of equations is presented, as well as the cross and own conversion coefficients. On the basis of the systems of equations, a scheme-analogue was constructed. A comparison of the results of modelling with the results of the experiment was done.

The research was done within the framework of RNF grant (project N_{0} 16-19-00107).

References

1. Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Khmelnitskiy I. K., Broyko A. P., Korlyakov A. V. The Electromechanical Model of Ionic Polymer-Metal Composite Actuator, *Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus)*, 2017, pp. 883–886.

2. Lagosh A. V., Broyko A. P., Kalyonov V. E., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. Modeling of IPMC-Actuator, Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), 2017, pp. 916–918.

3. Korliakov A. V., Khmel'nitckii' I. K., Broi'ko A. P. et al. Aktiuatory na osnove ionnykh polimer-metallicheskikh kompozitov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2016, vol. 22, no. 5, pp. 277–285 (in Russian).

4. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals, *Smart Mater. Struct.*, 2001, vol. 10, pp. 819-833.

5. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles — a review, *Smart Mater. Struct*, 1998, vol. 7, is. 6, pp. 15–30.

6. Korliakov A. V., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. et al. Razrabotka mikroaktiuatorov na osnove elektroaktivnykh polimerov dlia biomime-ticheskikh robototekhnicheskikh sistem, *Biotekhnosfera*, 2015, no. 6, pp. 41–47 (in Russian).

7. Kalenov V. E., Broyko A. P., Korliakov A. V., Khmelnitskiy I. K., et al. Mikrodvizhiteli dlia mikrorobototekhniki, *Nanoi mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 12 (161), pp. 41–46 (in Russian).

8. Kalenov V. E., Broyko A. P., Korliakov A. V., Khmelnitskiy I. K., et al. Razrabotka i issledovanie termomehanicheskikh bimorfnykh mikroaktiuatorov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 12 (185), pp. 56–62 (in Russian).

9. Khmelnitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, vol. 857, 012018.

10. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC-Actuator Electrodes, *Proc. of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus)*, 2017, pp. 892–895. **А. А. Васильев,** аспирант, atlasnw@gmail.com, **М. Е. Бедрина,** д-р физ.-мат. наук, доц., m.bedrina@spbu.ru, **Т. А. Андреева,** канд. физ.-мат. наук, доц., t.a.andreeva@spbu.ru, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

ИСКАЖЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФУЛЛЕРЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С водородом

Поступила в редакцию 12.11.2018

Представлена методика расчета взаимодействия адсорбированных атомов водорода с поверхностью фуллеренов. Квантово-механическими методами HF и DFT (B3LYP) в базисах STO-3G, 6-31G и 6-311G рассмотрено взаимодействие атомов водорода с молекулой фуллерена. Показано, что использование современного высокопроизводительного вычислительного комплекса позволяет не только рассматривать наноструктуры, но и изучать межатомные и межмолекулярные взаимодействия на их поверхности. Теоретическая модель искажения молекулы фуллерена при гидрировании восемнадцатью атомами водорода совпадает с результатами, полученными экспериментально.

Ключевые слова: фуллерен, водород, адсорбция, математическое моделирование, метод функционала электронной плотности, водородная энергетика

Введение

В наноэлектронике и водородной энергетике обсуждается возможность использования фуллеренов и углеродных нанотрубок для создания органических полупроводников, микропроцессоров, фотоэмиссионных катодов и контейнеров для хранения водорода. В связи с этим является актуальным изучение взаимодействия атомов и молекул водорода с фуллеренами на молекулярном уровне. Целью работы было рассмотрение процесса адсорбции водорода на молекуле фуллерена методами квантовой механики, а также процессов гидрирования и фторирования молекулы фуллерена С60. Подобную задачу можно было решить только с использованием мощной вычислительной техники. Выбранные в качестве объектов исследования производные молекулы фуллеренов С60 интересны с точки зрения их использования в построении наноструктур, оптических материалов, катализаторов, а также в водородной энергетике в качестве аккумуляторов водорода.

Фуллерены — это новая аллотропная форма углерода, отличная от известных ранее графита и алмаза. Наиболее распространенным среди фуллеренов является фуллерен С60, который представляет собой молекулу из 60 атомов углерода, образующих замкнутую сферическую поверхность, составленную из правильных шести- и пятиугольников, что является молекулярным аналогом европейского футбольного мяча. С уникальностью строения фуллеренов связаны и их уникальные физические и химические свойства [1, 2].

Молекула фуллерена С60

Были выполнены расчеты молекулы фуллерена C60 в различных базисах и различными методами. Расчеты проводились по программе Gaussian [3] методами RHF и B3LYP [4] в базисах STO-3G, 6-31G, 6-311G [5]. В результате были получены следующие значения полной энергии и межатомных расстояний, представленные в табл. 1.

Интересно сравнить расчет молекул фуллерена методом Хартри — Фока в минимальном базисе STO-3G, в расширенном базисе 6-311G и расчет молекулы фуллерена методом B3LYP в минимальном базисе STO-3G, в оптимальном базисе 6-31G и в расширенном базисе 6-311G. Сравнивать полные энергии, полученные различными методами, мы не можем, а вот сравнить межатомные расстояния вполне позволительно. Из приведенной табл. 1 вид-

> Таблица 1 *Table 1*

	-	ioiui ·	·	.,		
Метод/базис Method/basis	RHF/STO-3G	RHF/6-311G	B3LYP/STO-3G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311G	Эксперимент [6] Experiment [6]
E _{total} R (в шестиграннике) R (in hexahedron) R (в пятиграннике) R (in pentahedron)	-2244.2212447 1.376 1.463	-2271.3377424 1.373 1.451	-2258.2205573 1.412 1.478	-2285.588806 1.397 1.460	-2285.9944626 1.394 1.459	1.40 1.46

Значения полной энергии E_{total} (a.e.) и межатомные расстояния R (Å) в фуллерене Values of the total energy E_{total} (a.e.) and interatomic distances R (Å) in fullerene

но, что с увеличением базиса получены более точные результаты. Полное значение энергии понижается в методе B3LYP с увеличением размерности базисных функций.

Значения энергии, рассчитанные в базисах STO-3G и 6-31G как методом RHF, так и методом B3LYP, сильно различаются по абсолютной величине. Этот факт лишний раз свидетельствует о том, что использование базиса STO-3G возможно только в качестве оценочных (подгоночных) расчетов. Об улучшении результатов с увеличением размера базиса свидетельствуют и межатомные рассто-

яния, вычисленные для молекулы фуллерена в различных базисах. В целом, можно отметить, что метод B3LYP лучше передает геометрическую структуру молекулы. Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований были применены метод B3LYP и базис 6-31G.

Молекулы гидрированного и фторированного фуллерена С60

В литературе известны интересные экспериментальные данные [6], говорящие о том, что при фторировании молекулы фуллерена происходит химическое взаимодействие с атомами фтора, в результате чего искажается структура фуллерена С60. Присоединение 18 атомов фтора в верхней полусфере фуллерена приводит к ее уплощению, в то время как вторая полусфера незначительно выгибается. Примерно такая же картина наблюдается при гидрировании фуллерена С60 18 атомами водорода. Наблюдаемые эффекты подтверждаются экспериментально методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопии (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), а также рентгеноструктурным анализом кристаллический фазы фторированных фуллеренов. Было интересно проверить, подтверждаются или нет экспериментальные данные теоретическими расчетами. В связи с этим были выполнены расчеты гидрированной и фторированной молекулы С60 18 атомами водорода и фтора соответственно.

При гидрировании фуллерена искажается углеродный скелет фуллерена, образуя уплощенную форму. При этом некоторые связи С—С увеличиваются от 1,46 до 1,65 Å и уменьшаются от 1,40 до 1,38 Å. Присоединенные атомы водорода находятся на расстоянии 1,1 Å, что типично для связей С—Н. Для наглядности на рис. 1. показано искажение углеродного скелета при гидрировании по сравнению с чистой молекулой фуллерена С60. При компьютерном моделировании фторирования



Рис. 1. Молекула фуллерена (a) и искажение ее структуры (b) при гидрировании Fig. 1. Molecule of fullerene (a) and distortion of its structure (b) during hydrogenation

молекулы фуллерена наблюдается более сложная картина, а именно углеродный скелет фуллерена искажается аналогичным образом, связи С—С увеличиваются до 1,68 Å и уменьшаются до 1,38 Å, но значения межатомных расстояний С—F более разбросаны и составляют от 1,4 до 1,44 Å.

Следовательно, теоретически подтвержден наблюдаемый в эксперименте эффект искажения углеродного скелета фуллерена при его гидрировании или фторировании.

Адсорбция водорода на фуллерене С60

Далее была рассмотрена модель процесса адсорбции водорода на фуллерене С60. Мы рассмотрели два варианта модели адсорбции. В первом варианте часть атомов водорода находилась внутри молекулы фуллерена, а часть — снаружи. Во втором варианте все атомы водорода находились снаружи на поверхности молекулы фуллерена. Причем в точке начального приближения мы в том и другом случае задавали атомы водорода, связанные с теми же углеродными атомами, что и при рассмотрении гидрофуллерена С60Н18. В результате проведенных расчетов с оптимизацией геометрии молекулярных структур получены следующие, нетривиальные результаты.

В первом варианте наиболее выгодной оказалась структура с шестью атомами водорода, находящимися внутри, и 12 атомами — снаружи молекулы фуллерена. Искажение структуры происходит следующим образом: те атомы углерода, к которым присоединены атомы водорода, находящиеся внутри фуллерена С60, вгибаются внутрь фуллерена, а остальные практически не меняют своего положения. При этом связи С—Н адсорбированного водорода равны 1,1 Å, углеродный скелет в целом существенно не искажается (рис. 2).

Во втором варианте при адсорбции водорода снаружи на поверхности фуллерена происходит достаточно сложный процесс.



Рис. 2. Адсорбция атомов водорода на фуллерене C60 Fig. 2. Adsorption of hydrogen atoms on fullerene C60



Рис. 3. Адсорбция атомов и молекул водорода на фуллерене C60 Fig. 3. Adsorption of atoms and molecules of hydrogen on fullerene C60

Оптимизация геометрии подобной структуры с учетом квантовых эффектов как в атом-атомных, так и в межмолекулярных [7] взаимодействиях потребовало больших затрат машинного времени на высокопроизводительном вычислительном комплексе. Был получен следующий результат: шесть атомов водорода связываются сильной химической связью с межатомным расстоянием 1,1 Å, а остальные атомы водорода отталкиваются от поверхности фуллерена, образуя молекулы водорода, которые находятся на расстоянии 3,24...4,02 Å. Таким образом, можно считать, что в данном случае на поверхности адсорбируются молекулы водорода (рис. 3).

Обсуждение и сравнение результатов расчета

Как видно из табл. 2 наиболее выгодной по энергии является структура гидрированного фуллерена, сильно искажающая углеродный скелет. На втором месте оказывается модель I — структура с атомами водорода, адсорбированными внутри и снаружи фуллерена, которые образуют с углеродным скелетом прочные, практически химические связи. И наименее выгодной, но все-таки достаточно близкой по значению энергии, является модель II — комплексная межмолекулярная модель адсорбции. Возможно, при определенных условиях, например, под давлением, под влиянием кристаллического поля и т. п., адсорбция молекул водорода (модель II) может стать еще более энергетически выгодной.

Интересно сопоставить распределение зарядов в гидрированной и фторированной молекулах фуллерена. Поскольку атомы водорода заряжены положительно, а атомы фтора несут заметный отрицательный заряд, перераспределение электронной плотности на углеродном скелете фуллерена также происходит принципиально различным образом. В рассмотренных моделях процессов адсорбции атомы водорода в модели I все заряжены положительно, а в модели II практически все отрицательные. Во всех случаях эффективные заряды на атомах вычислены по Малликену [8].

Следует отметить, что использование параллельного режима вычислений существенно ускоряет решение задач. Особенно это актуально для модели II, в которой оптимизируется геометрия не только химических, но и межмолекулярных типов взаимодействий.

Заключение

Анализ проведенной работы показывает, что использование методов функционала электронной плотности хорошо передает межатомные и межмо-

Таблица 2 *Table 2*

	The fold energy L _{total} (a.e.) of the considered systems					
Система System	C60	С60F18 фторирование <i>С60F18</i> <i>fluoridation</i>	C60H18 Гидрирование <i>C60H18</i> hydrogenation	C60H18 Адсорбция водорода модель I C60H18 Adsorption of hydrogen model I	С60H18 Адсорбция водорода модель II <i>C60H18</i> Adsorption of hydrogen model II	
Метод Method	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G	
E_{total} , a.e.	-2285.588806	-4082.24484	-2296.5292506	-2296.2353015	-2296.1865047	

Полная энергия	E_{total} (a.e.) рассмотренных систем
The total energy	E_{total} (a.e.) of the considered systems

лекулярные взаимодействия в системе. Расчет взаимодействия одной молекулы фуллерена с 18 атомами водорода или фтора свидетельствует о том, что теоретическая модель правильно передает наблюдаемое экспериментаторами искажение углеродного скелета молекулы фуллерена. Вычисленные теоретически колебательные частоты можно сопоставлять с экспериментом для разных моделей, уточняя отнесение частот в спектрах.

Вычисления на высокопроизводительном вычислительном комплексе с использованием в параллельном режиме нескольких процессоров одновременно делает подобные трудоемкие расчеты реальными на сегодняшний день.

Список литературы

1. **Ozawa M., Deota P., Ozawa E.** Production of fullerenes by combustion // Fullerene Sci. Technol. 1999. Vol. 7, N. 3. P. 387–409.

2. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. № 9. С. 979—981.

3. **Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B.**, et al. GAUS-SIAN-09, Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010. 394 p.

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

5. Francl M. M., Pietro W. J., Hehre W. J., Binkley J. S., Gordon M. S. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizationtype basis set for secondrow elements // The Journal of Chemical Physics. 1982. Vol. 77. P. 3654—3665.

6. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены: учеб. пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.

7. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 312 с.

8. **Mulliken R. S.** Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, N. 10. P. 1833–1840.

A. A. Vasilyev, Graduate Student, e-mail: atlasnw@gmail.com, M. E. Bedrina, D. Sc., Associate Professor, m.bedrina@spbu.ru, T. A. Andreeva, Ph. D., Associate Professor, t.a.andreeva@spbu.ru, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Corresponding author:

Andreeva Tatiana A., Ph. D., Associate Professor, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russian Federation, e-mail: t.a.andreeva@spbu.ru

Deformation of the Fullerene Surface by Interacting with Hydrogen

Received on November 12, 2018 Accepted on November 27, 2018

The paper presents a method for calculating the interaction of adsorbed hydrogen atoms with the surface of fullerenes. The interaction of hydrogen atoms with a fullerene molecule was considered using the quantum mechanical methods HF and DFT (B3LYP) in the bases STO-3G, 6-31G and 6-311G. It is shown that using modern high-performance computing complex allows not only to consider the nanostructures, but also to study the interatomic and intermolecular interactions on their surface. The theoretical model of deformation the fullerene molecule by hydrogenation with eighteen hydrogen atoms coincides with the results obtained experimentally.

Keywords: fullerene, hydrogen, adsorption, mathematical modeling, electron density functional method, hydrogen energy

For citation:

Vasilyev A. A., Bedrina M. E., Andreeva T. A. Deformation of the Fullerene Surface by Interacting with Hydrogen, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 98–103.

DOI: 10.17587/nmst.21.98-103

Introduction

In nanoelectronics and hydrogen energetics, the possibility of using fullerenes and carbon nanotubes to create organic semiconductors, microprocessors, photoemission cathodes, and hydrogen storage containers is discussed. So it is important to study the interaction of atoms and hydrogen molecules with fullerenes at the molecular level. The aim of this work was to consider the process of hydrogen adsorption on a fullerene molecule using quantum mechanical methods, as well as hydrogenation and fluorination of the fullerene C60 molecule. This task could be solved only with the use of powerful computing technology. The derivatives of fullerenes C60 are interesting from the point of view of their use in the construction of nanostructures, optical materials, catalysts, and also in hydrogen energetics as hydrogen accumulators.

The fullerenes are new allotropic form of carbon, different from the well-known graphite and diamond. The most common among fullerenes is fullerene C60, which is a molecule of 60 carbon atoms, forming a closed spherical surface composed of regular hexagons and pentagons, which is a molecular analogue of a football ball. Their unique physical and chemical properties are also associated with the uniqueness of the structure of fullerenes [1, 2].

C60 fullerene molecule

Calculations were made for the fullerene C60 molecule in various bases and by various methods. The calculations were carried out using the Gaussian [3] program using the RHF and B3LYP methods [4] in the STO-3G, 6-31G, 6-311G bases [5]. As a result, values of the total energy and interatomic distances are presented in table 1.

It was interesting to compare the calculation of fullerene molecules by the Hartree-Fock method in the STO-3G minimum basis, in the 6-311G extended basis and the B3LYP calculation of the fullerene molecule in the STO-3G minimum basis, in the 6-311G optimal basis. We cannot compare the total energies obtained by different methods, but it is quite possible to compare the interatomic distances. The tab. 1 shows that with an increase in the basis, more accurate results are obtained. The total energy value decreases in the B3LYP method with increasing in dimension of the basis functions.

The energy values calculated in the STO-3G and 6-31G bases by both the RHF method and the B3LYP method differ greatly in absolute value. This fact indicates once again that the use of the STO-3G basis is possible only as an estimate (adjustable) calculation. The improvement of the results with an increase in the size of the basis is also indicated by the interatomic distances calculated for the fullerene molecule in various bases. In general, it can be noted that the B3LYP method better conveys the geometric structure of the molecule. Based on the obtained results, the B3LYP method and the 6-31G basis were applied for further research.

Molecules of hydrogenated and fluorinated C60 fullerene

Experimental data are known in the literature [6], suggesting that when fluorinating a fullerene molecule, chemical interaction with fluorine atoms occurs, as a result of which the structure of fullerene C60 is distorted. The addition of 18 fluorine atoms in the upper hemisphere of fullerene leads to its flattening, while the second hemisphere is slightly curved. Approximately the same picture is observed when hydrogenating fullerene C60 with 18 hydrogen atoms. The observed effects are confirmed experimentally by nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, and X-ray structural analysis of the crystalline phase of fluorinated fullerenes. It was interesting to check whether the experimental data are confirmed by theoretical calculations. In this connection, calculations of the hydrogenated and fluorinated C60 molecule by 18 hydrogen and fluorine atoms, respectively, were performed.

The hydrogenation of fullerene distorts the carbon skeleton of fullerene, forming a flattened shape. At the same time, some C – C bonds increase from 1.46 to 1.65 Å and decrease from 1.40 to 1.38 Å. The attached hydrogen atoms are at a distance of 1.1 Å, which is typical of C—H bonds. For clarity fig. 1. shows the carbon skeleton distortion when hydrogenated as compared to the pure fullerene C60 molecule. In computer simulations of fluoridation of the fullerene molecule, a more complex picture is observed, namely, the carbon skeleton of the fullerene is distorted in a similar way, the C—C bonds increase to 1.68 Å and decrease to 1.38 Å, but the C — F interatomic distances are more scattered and range from 1.4 to 1.44 Å.

Therefore, the experimentally observed distortion effect of the carbon skeleton of fullerene during its hydrogenation or fluorination was theoretically confirmed.

Hydrogen adsorption on C60 fullerene

Next, a model of the process of hydrogen adsorption on C60 fullerene was considered. We considered two variants of the adsorption model. In the first variant, a part of the hydrogen atoms was inside the fullerene molecule, and a part was outside. In the second version, all the hydrogen atoms were outside on the surface of the fullerene molecule. And at the point of initial approximation, in either case, we set hydrogen atoms associated with the same carbon atoms as when considering hydrofullerene C60H18. As a result of the calculations performed with the optimization of the geometry of molecular structures, the following non-trivial results were obtained.

In the first variant, the structure with 6 hydrogen atoms inside and 12 atoms outside the fullerene molecule turned out to be the most advantageous. The distortion of the structure occurs as follows: those carbon atoms to which hydrogen atoms are attached that are inside the C60 fullerene, are bent into the inside of the fullerene, and the rest practically do not change their position. In this case, the C—H bonds of adsorbed hydrogen are 1.1 Å, the carbon skeleton as a whole is not significantly distorted (fig. 2).

In the second variant, the adsorption of hydrogen from outside on the fullerene surface takes place in a rather complicated process.

Optimization of the geometry of a similar structure with allowance for quantum effects in both atomicatomic and intermolecular [7] interactions required a lot of computer time on a high-performance computing system. The following result was obtained: six hydrogen atoms are bound by a strong chemical bond with an interatomic distance of 1.1 Å, and the remaining hydrogen atoms repel each other from the fullerene surface, forming hydrogen molecules that are at a distance of 3.24...4.02 Å. Thus, we can assume that in this case hydrogen molecules are adsorbed on the surface (fig. 3).

Discussion and comparison of the calculation results

As can be seen from the table 2, the most favorable in energy is the structure of hydrogenated fullerene, which strongly distorts the carbon skeleton. In the second place is the model I — a structure with hydrogen atoms adsorbed inside and outside the fullerene, which form strong, almost chemical bonds with the carbon skeleton. And the least profitable, but still quite close in energy value, is model II, a complex intermolecular adsorption model. Perhaps, under certain conditions, for example, under pressure, under the influence of a crystal field, etc., the adsorption of hydrogen molecules (model II) may become even more energetically favorable.

It is interesting to compare the charge distribution in hydrogenated and fluorinated fullerene molecules. Since hydrogen atoms are positively charged, and fluorine atoms carry a noticeable negative charge, the redistribution of electron density on the carbon skeleton of fullerene also occurs in fundamentally different ways. In the considered models of adsorption processes, the hydrogen atoms in model I are all positively charged, and in model II, almost all are negative. In all cases, the effective charges on the atoms are calculated according to Mulliken [8].

It should be noted that the use of parallel computing mode significantly speeds up the solution of problems. This is especially true for model II, in which the geometry of not only chemical but also intermolecular types of interactions are optimized.

Conclusion

An analysis of the performed work shows that the use of electron density functional methods well conveys

interatomic and intermolecular interactions in the system. The calculation of the interaction of one fullerene molecule with 18 hydrogen or fluorine atoms suggests that the theoretical model correctly conveys the distortion of the carbon skeleton of the fullerene molecule observed by experimenters. The theoretically calculated vibrational frequencies can be compared with the experiment for different models, clarifying the assignment of frequencies in the spectra.

Calculations on a high-performance computing complex using several processors in parallel mode simultaneously makes such laborious calculations real.

References

1. **Ozawa M., Deota P., Ozawa E.** Production of fullerenes by combustion, *Fullerene Sci. Technol.*, 1999, vol. 7, no. 3, pp. 387–409.

2. Eletskij A. V., Smirnov B. M. Fullereny i struktury ugleroda, *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1995, no. 9, pp. 979–981 (in Russian).

3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. GAUS-SIAN-09, Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2010, 394 p.

4. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 1988, vol. 37, pp. 785–789.

5. Francl M. M., Pietro W. J., Hehre W. J., Binkley J. S., Gordon M. S., Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizationtype basis set for secondrow elements, *The Journal of Chem. Phys.*, 1982, vol. 77, pp. 3654–3665.

6. Sidorov L. N., Iurovskaia M. A., Borshchevskii A. Ia., Trushkov I. V., Ioffe I. N. *Fullereny: uchebnoe posobie*. Moscow: Izdatelstvo "Ekzamen", 2005, 688 p. (in Russian).

7. **Kaplan I. G.** *Vvedenie v teoriyu mezhmolekulyarnykh vza-imodejstvij*, Moscow: Nauka, Gl. red. fiz.-mat. lit., 1982, 312 p. (in Russian).

8. **Mulliken R. S.** Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1955, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840.

УДК 519.25, 537.533.2

DOI: 10.17587/nmst.21.103-110

А. Ю. Антонов^{1,2}, канд. физ.-мат. наук, доц., a.antonov@spbu.ru, **М. И. Вараюнь**^{1,2}, канд. физ.-мат. наук, доц., m.varayuan@spbu.ru, **H. B. Егоров**^{1,2}, д-р физ.-мат. наук, зав. каф., проф., robby7@mail.ru ¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация, ² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, 197376, Российская Федерация

ЛИНЕАРИЗОВАННАЯ ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ РЕГРЕССИОННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ СИГНАЛА ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Поступила в редакцию 12.11.2018

Методами математического моделирования исследована трехпараметрическая модель сигнала полевой электронной эмиссии. Основное внимание уделено ширине доверительных интервалов, полученных при построении линеаризованной регрессионной модели. Показано, что небольшое число точек наблюдения (значений фактора) может дать широкие границы доверительных областей при вполне адекватной точечной оценке.

Ключевые слова: полевая электронная эмиссия, вольт-амперная характеристика, регрессионный анализ, метод наименьших квадратов, доверительные интервалы

Введение

Одним из методов анализа свойств материалов является их изучение в электронном проекторе. Работа данного устройства основана на полевой электронной эмиссии. Теория явления была разработана Фаулером и Нордгеймом [1, 2]. В ее основе лежал квантово-механический туннельный эффект. Согласно таким представлениям потенциальный порог на границе твердого тела, препятствующий свободному выходу электронов за пределы вещества, при приложении внешнего электрического поля превращается в потенциальный барьер. Данный барьер электроны уже способны преодолеть за счет туннельного эффекта. Чтобы эффект стал существенно заметен, необходимы поля с напряженностью порядка 10⁹ V/m. Указанные значения достигаются благодаря приданию эмиттерам формы тонкого острия [3, 4].

Катоды, функционирующие в режиме полевой электронной эмиссии, обладают рядом преимуществ. Прежде всего, надо отметить практически безынерционный отклик сигнала (интенсивности потока зарядов) на изменение основного управляющего фактора — приложенного напряжения *V*. Энергетические спектры эмиттеров оказываются настолько узкими, что последние могут быть использованы как монохроматические точечные источники, в частности для работы электронного голографа [5]. Также к положительным моментам следует отнести высокую плотность тока.

Если говорить о недостатках, то они также присутствуют. Одиночные полевые источники дают малый интегральный ток I. На I сильное влияние оказывает также состояние поверхности катода и ее основная характеристика — работа выхода электрона. В связи с этим функционирование приборов на основе полевых эмиттеров должно происходить в условиях высокого вакуума [6], что не всегда удобно.

В настоящее время продолжается интенсивный поиск новых источников, способных работать уже в условиях технического вакуума. Перспективными считаются, например, образцы на основе карбида кремния [7] или углеродных материалов [8]. Интегральный ток удается повысить путем объединения катодов в матрицы [7, 9] или создания нерегулярных структур [4], где эмиссионными центрами являются наноразмерные выступы и шероховатости. Встает законный вопрос о применимости теории Фаулера-Нордгейма к новым образцам. Ведь первичный закон был выведен только для плоского случая и исключительно для металлов. Изначальное рассмотрение формы катода как острийной приводило исследователей к несколько иной зависимости силы тока от напряжения [10]. Более того, эволюция нерегулярных поверхностей позволяет предположить, что в токоотбор вносят вклад и механизмы взрывной эмиссии [11]. Косвенным подтверждением этого может служить вид энергетических спектров электронов — они становятся гораздо шире.

Тем не менее результаты по измерению силы тока в зависимости от напряжения часто укладываются в некоторые рамки теории Фаулера—Нордгейма. Если функцию

$$I = AV^2 \exp\left[-\frac{B}{V}\right],\tag{1}$$

где A и B можно считать постоянными величинами для конкретного катода, построить в координатах $(1/V, \lg I/V^2)$, то она будет представлять собой прямую линию. Отклонения от данной прямой в области высоких напряжений объясняют ограничением токоотбора объемным зарядом в межэлектродном пространстве [12, 13]. Любые иные отклонения практически не анализируют, а статистические методы анализа попросту не привлекают. Это выглядит странным ввиду того, что по параметрам A и B стараются судить о значении работы выхода, геометрическом факторе поля и/или площади эмиссии [14].

В данной работе рассмотрена линейная трехпараметрическая регрессионная модель для зависимости I = I(V). Ее получение и статистический анализ проведены методами математического моделирования.

Математическое моделирование

Для удобства представим связь силы тока, которую назовем откликом, с напряжением, которое назовем фактором, в виде

$$I = AI_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^n \exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right].$$
 (2)

Случай n = 2 представляет классическую теорию [1]. В работах [15, 16] теоретические оценки привели к значению n, равному трем. Величины V_0 и I_0 введены для того чтобы параметры сигнала Aи B стали безразмерными.

Обозначим

$$x = \frac{V_0}{V}, \quad y = \lg \frac{I}{I_0}.$$

Тогда линеаризованная по параметрам функция отклика примет следующий вид:

$$y = f(x, \theta) = A' + B'x + n' \lg x, \qquad (3)$$

где $\mathbf{\theta} = (A', B', n')^T$, $A' = \lg A$, $B' = -B/\ln 10$, n' = -n. Реальные значения силы тока I_i , а следователь-

но, и \tilde{y}_i измерены с некоторыми погрешностями.

Значения факторов V_i или x_i следует считать точными или включать их погрешности в отклик [17]. Если допустить, что

$$I_i = I(V_i)(1 + \varepsilon_i), \quad i = 1, 2, ..., N,$$

и є представляет собой нормально распределенную случайную величину с нулевым математическим ожиданием и постоянной дисперсией, то можно ожидать, что остатки регрессионной модели будут также нормально распределены. Под остатками e_i понимается разность $\tilde{y}_i - f(x_i, \theta)$ при некотором наборе параметров θ [18].

Задачей регрессионного анализа является поиск класса функций $f(x, \theta)$ и оптимального значения $\theta = \hat{\theta}$, которое доставляет минимум некоторому функционалу качества [18]. Выбор класса функций в нашем случае диктует теория Фаулера—Нордгейма (1). Для линейных по параметрам моделей удобно брать квадратичный функционал:

$$S_{sq}(\mathbf{\theta}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} e_i^2.$$
(4)

Если выполнены основные предположения относительно остатков регрессионной модели, метод наименьших квадратов дает оценку максимального правдоподобия $\hat{\theta}$ для параметров θ . Линейность модели позволяет получить простое решение задачи минимизации выражения (4), которая сводится к решению системы линейных уравнений. В рассматриваемом случае:

 $\hat{\mathbf{\Theta}} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b} = N\mathbf{C}\mathbf{b}.$

где

1

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & \langle x \rangle & \langle \lg x \rangle \\ \langle x \rangle & \langle x^2 \rangle & \langle x \lg x \rangle \\ \langle \lg x \rangle & \langle x \lg x \rangle & \langle \lg^2 x \rangle \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{y} \rangle \\ \langle \tilde{y} x \rangle \\ \langle \tilde{y} \lg x \rangle \end{pmatrix},$$
$$\langle g \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} g_i.$$

Матрица **С** называется матрицей Фишера [19]. На остатки $\hat{e}_i = \tilde{y}_i - f(x_i, \hat{\theta})$ накладываются следующие ограничения: они должны быть независимыми случайными величинами; их математические ожидания при каждом значении фактора должны быть равны нулю; дисперсия не должна зависеть от значения фактора (отсутствие гетероскедастичности).

В рамках математического моделирования можно гарантировать выполнение первого и второго условий. Если $\varepsilon = \delta \varepsilon'$, где ε' является стандартной нормально распределенной случайной величиной, а δ соответствует среднему квадратичному отклонению и отвечает за уровень шума, то при $\delta \rightarrow 0$ асимптотически выполняется третье требование. На практике соблюдение оговоренных предположений гарантировать нельзя. Поэтому необходимо выдвигать соответствующие статистические гипотезы и проводить подходящие тесты. Для проверки отсутствия гетероскедастичности, например, крайне желательно иметь повторные измерения отклика при каждом значении фактора. Исследование величин \hat{e}_i на принадлежность нормальному закону приведено в работе [20].

Если остатки регрессионной модели прошли необходимую проверку, важно не только дать оценку $\hat{\theta}$ параметрам, но и построить для них доверительные интервалы на заданном уровне значимости. Кроме того, регрессионная модель должна пройти тест на адекватность, а ее параметры должны быть признаны значимыми.

Построение индивидуальных доверительных интервалов проходит по правилу [19]

$$\hat{\vartheta}_{j} - t_{1 - \alpha/2}(k)s_{\sqrt{c_{jj}}} \le \vartheta_{j} \le \hat{\vartheta}_{j} + t_{1 - \alpha/2}(k)s_{\sqrt{c_{jj}}}, (6)$$

$$j = 1, 2, 3; \quad s^{2} = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{N}\hat{e}_{i}^{2}, \quad k = N - p,$$

где p = 3 — число оцениваемых параметров; α — уровень значимости; $t_{1 - \alpha/2}(k) - (1 - \alpha/2)$ -квантиль *t*-распределения Стьюдента с параметром *k*; c_{jj} — диагональные элементы матрицы Фишера.

Проверка значимости регрессионной модели осуществляется следующим образом. Пусть

$$F = \frac{k_2}{k_1} \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} \left(f(x_i, \boldsymbol{\theta}) - \langle \tilde{y} \rangle\right)^2}{\sum\limits_{i=1}^{N} \left(\tilde{y}_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta})\right)^2}.$$
(7)

Если $F \ge F^* = F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$, то нет оснований считать, что регрессионная модель является незначимой. Здесь $k_1 = p - 1$, $k_2 = N - p$; $F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$ — квантиль *F*-распределения Фишера—Снедекора.

Компьютерный эксперимент и его результаты

В работе применен регрессионный подход к сигналу вида (2) с тестовыми значениями параметров: $A = A^* = 1,0, B = B^* = 4,0, n = n^* = 2,0$ и калибровочными значениями $V_0 = 1,0$ V, $I_0 = 1,0$ A. Значения напряжения V_i определяли по формуле

$$V_i = V_1 + \frac{V_N - V_1}{N - 1}(i - 1),$$

т. е. они были выбраны равноотстоящими, при этом $V_1 = 1,0$ V и $V_N = 10,0$ V.

На рис. 1 представлены моделируемые вольтамперные характеристики (ВАХ) в линеаризован-

(5)



Рис. 1. Вольт-амперная характеристика, $\delta = 0,20$ Fig. 1. Volt-ampere characteristic, $\delta = 0.20$

ной зависимости $\lg I/I_0 = g(V_0/V)$. Уровень шума принят равным 20 % для наглядности. Число измерений отклика N = 15. Сплошной линией представлен отклик (3): $y = f(x, \theta^*)$ — свободный от погрешностей сигнал. Видно, что в выбранной шкале

				Таблица 1			
				Table 1			
Коэффициенты регрессионной модели для N = 15							
Coefficients for the regression model for $N = 15$							
0	0*	â	٨	~			
J	ϑ_j	ϑ_j	Δ_j	Υj			
$\delta = 0.10$; $E = 169.0 E^*$							
4	1.00	- 0,10, 1 -	107,07	11.68			
Α	1,00	0,884	[0,492; 1,59]	11,6 %			
В	4,00	3,86	[3,15; 4,57]	3,42 %			
n	2,00	2,06	[1,80; 2,31]	2,95 %			
$\delta = 0,20; F = 39,4F^*$							
A	1,00	0,777	[0,231; 2,62]	22,3 %			
В	4,00	3,72	[2,25; 5,20]	6,94 %			
n	2,00	2,11	[1,58; 2,65]	5,73 %			

Таблица 2 *Table 2*

Коэффициенты регрессионной модели для N = 100Coefficients for the regression model for N = 100

ϑ_j	ϑ_j^*	$\hat{\vartheta}_{j}$	Δ_j	γ_j		
$\delta = 0,10; F = 145,0F^*$						
A	1,00	0,894	[0,706; 1,13]	10,6 %		
В	4,00	3,87	[3,56; 4,18]	3,26 %		
n	2,00	2,05	[1,95; 2,15]	2,35 %		
$\delta = 0,20; F = 33,9F^*$						
Α	1,00	0,784	[0,481; 1,28]	21,6 %		
В	4,00	3,72	[3,07; 4,37]	6,92 %		
п	2,00	2,10	[1,89; 2,31]	4,88 %		



Рис. 2. Результат регрессии ВАХ, $\delta = 0.20$ Fig. 2. Result of regression of VAC, $\delta = 0.20$

отклонения от незашумленного сигнала можно считать сопоставимыми по значению (в координатах Фаулера—Нордгейма наблюдается аналогичное поведение). Об этом упоминалось при выборе модели помех.

На рис. 2 штриховой линией дополнительно представлено поведение сигнала (2) с определенными по формуле (5) параметрами $(\hat{A}, \hat{B}, \hat{n})$.

Оценки \hat{A} , \hat{B} и \hat{n} приведены в табл. 1 и 2 для разных значений уровня шума. Надо отметить, что относительная погрешность $\gamma_j = |\hat{9}_j - 9_j^*|/9_j^*$ точечных оценок оказалась не слишком высока. Доверительные интервалы Δ_j , построенные на уровне значимости $\alpha = 0,05$ по формулам (6), напротив, нельзя признать узкими. Это, несомненно, скажется и на доверительном интервале для оценки, скажем, значения работы выхода по наклону ВАХ [21]. Во всех случаях значение статистики *F* (см. формулу (7)) оказалось достаточным для того, чтобы утверждать, что внесенные погрешности не помешали выявить значимость регрессионной модели.

Заключение

В работе представлена математическая модель сигнала полевой электронной эмиссии с погрешностями измерений специального вида. В рассматриваемом случае линеаризация с помощью логарифмического преобразования позволяет рассчитывать на выполнение основных требований по применению классических методов регрессионного анализа. В рамках используемого подхода предлагается оценивать три параметра эмиссионного отклика. Полученные методом наименьших квадратов точечные оценки параметров имеют сравнительно невысокую погрешность относительно моделируемых в компьютерном эксперименте значений. При этом доверительные интервалы на уровне значимости 5 % оказываются достаточно широкими, чтобы давать рекомендации об осторожной интерпретации результатов регрессии применительно к оцениваемым характеристикам катодов (например, работы выхода электрона).

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-30022), СПбГЭТУ "ЛЭТИ".

Список литературы

1. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intense electric fields // Proceedings of the Royal Society A. 1928. Vol. 119, N. 781. P. 173–181.

2. Nordheim L. W. The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals // Proceedings of the Royal Society A. 1928. Vol. 121. N. 788. P. 626–639.

3. **Pan L.-H., Peridier V. J., Sullivan Th.E.** Quantum filtering of electron emission from ultrasharp tips // Physical Review B. 2005. Vol. 71. P. 035345-1–12.

4. Zheng Zh., Chen Y., Shen Z. et al. Ultra-sharp α -Fe₂O₃ nanoflakes: growth mechanism and field-emission // Applied Physics A. 2007. Vol. 89. P. 115–119.

5. Егоров Н. В., Трофимов В. В., Антонов С. Р. и др. Исследование электрофизических параметров голографического микроскопа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 8. С. 14—17.

6. **Yamamoto Sh.** Fundamental physics of vacuum electron sources // Reports on Progress in Physics. 2006. Vol. 69. P. 181–232.

7. Афанасьев А. В., Голубков В. А., Ильин В. А. и др. Матричные автоэмиссионные катоды на основе карбида кремния с наноструктурированной поверхностью // Нано-и микросистемная техника. 2015. № 12. С. 49–53.

8. **Ерошкин П. А., Шешин Е. П.** Электронная пушка с автоэмиссионным катодом для вакуумных приборов // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 1. С. 42—44.

9. **Rangelow I. W., Biehl St.** High aspect ratio silicon tips field emission array // Microelectronic Engineering. 2001. Vol. 57–58. P. 613–619.

10. **He J., Cutler P. H., Miskovsky N. M.** Generalization of Fowler–Nordheim field emission theory for nonplanar metal emitters // Applied Physics Letters. 1991. Vol. 59. N. 13. P. 1644–1646.

11. **Roy A., Patel A., Menon R.** et al. Emission properties of explosive field emission cathodes // Physics of Plasmas. 2011. Vol. 18. P. 103108-1—7.

12. **Jensen K. L.** Space charge effects in field emission: Three dimensional theory // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 107. P. 014905-1—9.

13. Li Yo., Wang H., Liu Ch. et al. Two-dimensional Child— Langmuir law of planar diode with finite-radius emitter // Applied Surface Science. 2005. Vol. 251. P. 19–23.

14. Forbes R. G. Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler–Nordheim plot // Journal of Vacuum Science & Technology B. 1999. Vol. 17, N. 2. P. 526–533.

15. Egorov N. V., Almazov A. A. Optimization of multi-tip field emission electron source // Vacuum. 1999. Vol. 52. P. 295–300.

16. Varayun' M. I., Klemeshev V. A. Modelling of field emission from electron sources with prolate spheroidal shape // Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2014). St. Petersburg, 2014. P. 1–2.

17. Егоров Н. В., Антонов А. Ю., Вараюнь М. И. Анализ эмиссионных характеристик полевых катодов на основе регрессионных моделей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 72—79.

18. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Изд. 2-е, перераб. и дополн. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.

19. Горяинов В. Б., Павлов И. В., Цветкова Г. М. и др. Математическая статистика. Изд. 2-е, стереотип. М.: Издво МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 424 с.

20. Lifantova E. E., Varayun' V. I., Antonov A. Yu. A linear regression model for the field emission signal // Young Researchers in Vacuum Micro/Nano Electronics (VMNE-YR 2016). St. Petersburg, 2016. P. 1–3.

21. Лифантова Е. Е., Вараюнь М. И., Антонов А. Ю. Анализ влияния погрешностей измерений сигнала полевой электронной эмиссии на определение работы выхода // Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники. Сб. тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием. 2018. 156 с.

A. Yu. Antonov^{1,2}, Ph. D., Associate Professor, a.antonov@spbu.ru, M. I. Varayun^{1,2}, Ph. D.,

Associate Professor, m.varayuan@spbu.ru, **N. V. Egorov**^{1,2}, D. Sc., Head of Chair, Professor, robby7@mail.ru, ¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034, Russian Federation,

² Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding author:

Antonov A. Yu., Ph. D., Associate Professor, Saint Petersburg State University, 199034 Saint Petersburg, Russian Federation, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation E-mail: a.antonov@spbu.ru

Linearized Three-Parameter Regression Model for the Field Electron Emission Signal

Received on November 12, 2018 Accepted on November 30, 2018

The paper presents a three-parameter model of the field electron emission signal investigated by the methods of mathematical modeling. The main attention is paid to the width of the confidence intervals obtained during the construction of the linearized regression model. The authors demonstrated that a small number of the observation points (factor values) can ensure broad boundaries of the confidence areas at a quite adequate point estimate.

Keywords: field electron emission, volt-ampere characteristic, regression analysis, least squares method, confidence intervals

For citation:

Antonov A. Yu., Varayun M. I., Egorov N. V. Linearized Three-Parameter Regression Model for the Field Electron Emission Signal, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 103–110.

DOI: 10.17587/nmst.21.103-110

Introduction

One of the methods for analysis of the properties of materials is their studying in an electronic projector. Operation of the given device is based on the field electron emission. The theory of the phenomenon was developed [1, 2] and in its foundation is the quantum-mechanical tunnel effect. According to this theory, the potential threshold on the border of the solid body, preventing a free exit of the electrons beyond the limits of a substance, turns into a potential barrier, when the external electric field is applied. The electrons can overcome the given barrier due to the tunnel effect. Considerably more pronounced effects require the fields with intensity of about 10^9 V/m. The specified values are reached, if the emitters have the form of a point [3, 4].

The cathodes functioning in the mode of field electronic emission possess a number of advantages. First of all, it is necessary to point out a practically inertialess signal response (intensity of a charge flow) to variation of the basic control factor — applied voltage V.

The power spectra of the emitters appear to be so narrow, that the latter can be used as the monochromatic point sources, for operation of an electronic holograph, in particular [5]. Besides, among the advantages we should also mention a high density of the current.

If we talk about disadvantages, they are also present. Single field sources provide a low integral current of I. I is also strongly influenced by the state of the surface of the cathode and its basic characteristic — the work function of an electron. Thereupon, functioning of the devices on the basis of the field emitters should be in the conditions of a high vacuum [6], which is not always convenient.

Nowadays, an intensive search goes on for new sources, capable to operate already in the conditions of a technical vacuum. Samples on the basis of silicon carbide [7] or carbon materials [8], for example, are considered promising. The integral current can be raised by integration of the cathodes into matrixes [7, 9] or creation of irregular structures [4], where the emission centers are nanosized ledges and roughnesses. A lawful question arises concerning applicability of the theory of Fowler-Nordheim to the new samples. After all, the primary law was deduced only for a flat case and exclusively for metals. The primary consideration of the form of the cathode as a point led the researchers to a somewhat different dependence of the force of current on voltage [10]. Moreover, evolution of the irregular surfaces allows us to assume, that the mechanisms of explosive emission also bring their contribution to current [11]. An indirect proof of that is the character of

the energy spectra of electrons — they become much wider.

Nevertheless, the results of measurement of the current strength depending on voltage are often correspond to certain frames of the theory of Fowler-Nordheim. If function

$$I = AV^2 \exp\left[-\frac{B}{V}\right],\tag{1}$$

where *A* and *B* can be considered as constant values for a certain cathode, is constructed in the coordinates of $(1/V, \lg I/V^2)$, it will represent a straight line. Deviations from the given straight line in the field of high voltages are explained as restriction of the current by a volume charge in the interelectrode space [12, 13]. Any other deviations are practically not analyzed, and the statistical methods of the analysis are simply not involved. This looks strange, because by parameters of *A* and *B* it is possible to judge about the value of the work function, the geometrical factor of a field and/or the area of emission [14].

In the given work a linear three-parametric regression model for I = I(V) dependence is considered. Its reception and statistical analysis were done by the methods of mathematical modeling.

Mathematical modeling

For convenience reasons we will present the connection between the current strength, which we will call response, and the voltage, which we will call factor, in the following way:

$$I = AI_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^n \exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right].$$
 (2)

Case of n = 2 represents a classical theory [1]. In works [15, 16] the theoretical estimates led to the value of *n* equal to three. The values of V_0 and I_0 were introduced in order to make the parameters of signal *A* and *B* dimensionless.

Let us designate

$$x = \frac{V_0}{V}, \quad y = \lg \frac{I}{I_0}.$$

Then the function of the response, linearized by the parameters, will acquire the following form:

$$y = f(x, \mathbf{\theta}) = A' + B'x + n' \lg x, \tag{3}$$

where $\mathbf{\theta} = (A', B', n')^T$, $A' = \lg A$, $B' = -B/\ln 10$, n' = -n. The real values of the current strength \tilde{I}_i , and hence

 \tilde{y}_i , were changed with certain inaccuracies. The values

of factors V_i or x_i should be considered accurate or their inaccuracies should be included in the response [17]. If we assume that

$$I_i = I(V_i)(1 + \varepsilon_i), \quad i = 1, 2, ..., N,$$

and ε represents a normally distributed random variable value with a zero mathematical expectation and a constant dispersion, then it is possible to expect, that the residuals of the regression model will also be normally distributed. Under the residuals of e_i we understand the difference of $\tilde{y}_i - f(x_i, \theta)$ at a certain set of parameters θ [18].

The task of a regression analysis is a search for the class of functions of $f(x, \theta)$ and the optimal value of $\theta = \hat{\theta}$, which gives a minimum to a certain functional of quality [18]. The selection of a class of functions in our case is dictated by the Fowler-Nordheim theory (1). For the models, linear by parameters, it is convenient to take a quadratic functional:

$$S_{sq}(\mathbf{\theta}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} e_i^2.$$
 (4)

If the basic assumptions concerning the residuals of the regression model are implemented, the method of the least squares gives an estimation of the maximal credibility of $\hat{\theta}$ for the parameters of θ . Linearity of the model allows us to receive a simple solution for the problem of minimization of the expression (4), which boils down to solving of the system of linear equations. In the considered case:

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b} = N\mathbf{C}\mathbf{b}, \tag{5}$$

where

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & \langle x \rangle & \langle \lg x \rangle \\ \langle x \rangle & \langle x^2 \rangle & \langle x \lg x \rangle \\ \langle \lg x \rangle & \langle x \lg x \rangle & \langle \lg^2 x \rangle \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} \langle \tilde{y} \rangle \\ \langle \tilde{y} x \rangle \\ \langle \tilde{y} \lg x \rangle \end{pmatrix},$$
$$\langle g \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} g_i.$$

Matix **C** is called Fisher matrix [19]. On the residuals of $\hat{e}_i = \tilde{y}_i - f(x_i, \hat{\theta})$ the following restrictions are imposed: they should be independent random variables; their mathematical expectations should be equal to zero at any value of the factor; the dispersion should not depend on the value of the factor (absence of heteroscedasticity).

Within the framework of mathematical modeling it is possible to guarantee implementation of the first and second conditions. If $\varepsilon = \delta \varepsilon'$, where ε' is a standard normally distributed random value, while δ corresponds to the root mean square deviation and is responsible for the noise level, then at $\delta \rightarrow 0$ the third requirement is asymptotically fulfilled. In practice, observance of the stipulated assumptions is impossible to guarantee. Therefore, it is necessary to put forward the corresponding statistical hypotheses and carry out the corresponding tests. For verification of the absence of heteroscedasticity, for example, it is extremely desirable to repeat the measurements of the response at each value of the factor. Research of the values of \hat{e}_i for belonging to the normal law is presented in the work [20].

If the residuals of the regression model passed the necessary verification, it is important not only to give an estimate of $\hat{\theta}$ parameters, but also to construct the confidence intervals for them at the set significance level. Besides, the regression model should be tested for adequacy, and its parameters should be recognized as significant.

Construction of the individual confidence intervals is done in accordance with the following rule [19]

$$\hat{\Theta}_{j} - t_{1 - \alpha/2}(k)s_{\sqrt{c_{jj}}} \le \Theta_{j} \le \hat{\Theta}_{j} + t_{1 - \alpha/2}(k)s_{\sqrt{c_{jj}}}, (6)$$

$$j = 1, 2, 3; \quad s^{2} = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{N}\hat{e}_{i}^{2}, \quad k = N - p,$$

where p = 3 — number of the estimated parameters; α — level of significance; $t_{1-\alpha/2}(k) - (1-\alpha/2)$ -quantile of *t*-distribution of Student with parameter of *k*; c_{jj} — diagonal elements of Fisher matrix.

Verification of the regression model for significance is carried out in the following way. Let

$$F = \frac{k_2}{k_1} \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} (f(x_i, \boldsymbol{\theta}) - \langle \tilde{y} \rangle)^2}{\sum\limits_{i=1}^{N} (\tilde{y}_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta}))^2}.$$
 (7)

If $F \ge F^* = F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$, then there are no reasons to believe that the regression model is insignificant. Here $k_1 = p - 1$, $k_2 = N - p$; $F_{1-\alpha}(k_1, k_2)$ — quantile *F*-distribution of Fisher-Snedecor.

Computer experiment and its results

In this work a regression approach to the signal of the kind (2) is applied with the test values of the parameters: $A = A^* = 1,0$, $B = B^* = 4,0$, $n = n^* = 2,0$, and the calibration values of $V_0 = 1,0$ V, $I_0 = 1,0$ A. Values of voltage V_i were found by the following formula:

$$V_i = V_1 + \frac{V_N - V_1}{N - 1}(i - 1),$$

i.e., they were selected as the equidistant ones, at that $V_1 = 1,0$ V and $V_N = 10,0$ V.

Fig. 1 presents the modeled volt-ampere characteristics (VAC) in the linear dependence of $\lg I/I_0 = g(V_0/V)$. For visual purpose, the level of noise is accepted as equal to 20 %. The number of measurements of the response is N = 15. The solid line presents the response (3): $y = f(x, \theta^*)$ — the signal, free from inaccuracies. It is visible, that in the selected scale the deviations from the noise-free signal can be considered comparable by the value (in Fowler-Nordheim co-ordinates a similar behavior is observed). This was mentioned during selection of the noise model.

In fig. 2 the dashed line also presents behavior of the signal (2) with the parameters $(\hat{A}, \hat{B}, \hat{n})$ defined under the formula (5).

Estimates \hat{A} , \hat{B} and \hat{n} are presented in tables 1 and 2 for various levels of noise. It should be pointed out that the relative error $\gamma_j = |\hat{9}_j - 9_j^*|/9_j^*$ of the point estimates was not too big. The confidence intervals of Δ_j , constructed at the level of significance of $\alpha = 0,05$ according to formulas (6), on the contrary, cannot be recognized as narrow. This, undoubtedly, will tell on the confidence interval for estimation, say, of the values of the work function on inclination of VAC [21]. In all cases, the value of statistics of *F* (see formula (7)) appeared to be sufficient to assert that the introduced errors did not hinder to reveal the importance of the regression model.

Conclusion

The work presents a mathematical model of a signal of the field electron emission with the errors of measurements of a special kind. In the considered case the linearization by means of a logarithmic transformation allows us to calculate the performance of the basic requirements concerning application of the classical methods of the regression analysis. Within the framework of the used approach the authors propose to estimate three parameters of the emission response. Received by the method of the least squares, the point estimates of the parameters have a rather low error in relation to the values modeled in the computer experiment. At that, the confidence intervals at the significance level of 5 % appear to be wide enough to provide recommendations about a cautious interpretation of the results of the regression with reference to the estimated characteristics of the cathodes (for example, the work function of an electron).

The research was done within the framework of the grant of the Russian Scientific Foundation (project № 15-19-30022), St.PSETU "LETI".

References

1. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intense electric fields, *Proceedings of the Royal Society A.*, 1928, vol. 119, no. 781, pp. 173–181.

2. Nordheim L. W. The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals, *Proceedings of the Royal Society A*, 1928, vol. 121, no. 788, pp. 626–639.

3. **Pan L.-H., Peridier V. J., Sullivan Th. E.** Quantum filtering of electron emission from ultrasharp tips, *Physical Review B.,* 2005, vol. 71, pp. 035345-1–12.

4. Zheng Zh., Chen Y., Shen Z. et al. Ultra-sharp α -Fe₂O₃ nanoflakes: growth mechanism and field-emission, *Applied Physics A.*, 2007, vol. 89, pp. 115–119.

5. Egorov N. V., Trofimov V. V., Antonov S. R. et al. Studying the electrophysical parameters of a holographic microscope, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, vol. 8, no. 4, pp. 745–747.

6. Yamamoto Sh. Fundamental physics of vacuum electron sources, *Reports on Progress in Physics*, 2006, vol. 69, pp. 181–232.

7. Afanasiev A. V., Golubkov V. A., Ilyin V. A. et al. Matrichnye avtoehmissionnye katody na osnove karbida kremniya s nanostrukturirovannoj poverhnost'yu, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 12, pp. 53–55 (in Russian).

8. Eroshkin P. A., Sheshin E. P. Ehlektronnaya pushka s avtoehmissionnym katodom dlya vakuumnyh priborov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2014, no. 1, pp. 42–44 (in Russian).

9. **Rangelow I. W., Biehl St.** High aspect ratio silicon tips field emission array, *Microelectronic Engineering*, 2001, vol. 57–58, pp. 613–619.

10. He J., Cutler P. H., Miskovsky N. M. Generalization of Fowler–Nordheim field emission theory for nonplanar metal emitters, *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 59, no. 13, pp. 1644–1646.

11. Roy A., Patel A., Menon R. et al. Emission properties of explosive field emission cathodes, *Physics of Plasmas*, 2011, vol. 18, pp. 103108-1—7.

12. Jensen K. L. Space charge effects in field emission: Three dimensional theory, *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 107, pp. 014905-1—9.

13. Li Yo., Wang H., Liu Ch. et al. Two-dimensional Child— Langmuir law of planar diode with finite-radius emitter, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 251, pp. 19–23.

14. Forbes R. G. Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler—Nordheim plot, *Journal of Vacuum Science & Technology B.*, 1999, vol. 17, no. 2, pp. 526–533.

15. Egorov N. V., Almazov A. A. Optimization of multi-tip field emission electron source, *Vacuum*, 1999, vol. 52, pp. 295–300.

16. Varayun' M. I., Klemeshev V. A. Modelling of field emission from electron sources with prolate spheroidal shape, *Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2014)*, St. Petersburg, 2014, pp. 1–2.

17. Egorov N. V., Antonov A. Yu., Varayun' M. I. Analiz ehmissionnyh harakteristik polevyh katodov na osnove regressionnyh modelej, *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya.* 2018, no. 12, pp. 1005–1012.

18. **Draper N. R., Smith H.** *Applied regression analysis.* 3rd ed. New York, John Wiley and Sons, 1998. 706 p.

19. Gorjainov V. B., Pavlov I. V., Cvetkova G. M. et al. *Matematicheskaja statistika*. Izd. 2-e, stereoti pp. Moscow, Izd-vo MGTU im. N. Je. Baumana, 2002. 424 p. (in Russian).

20. Lifantova E. E., Varayun' V. I., Antonov A. Yu. A linear regression model for the field emission signal, *Young Researchers in Vacuum Micro/Nano Electronics (VMNE-YR 2016)*. St. Petersburg, 2016, pp. 1–3.

21. Lifantova E. E., Varajun' M. I., Antonov A. Ju. Analiz vlijanija pogreshnostej izmerenij signala polevoj jelektronnoj jemissii na opredelenie raboty vyhoda, *Aktual'nye problemy mikro- i nanojelektroniki. Sbornik tezisov dokladov V Vserossijskoj nauchnoj molodezhnoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem*, 2018, 156 p. (in Russian).

Элементы MHCT *M*icro-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 621.382, 621.389

DOI: 10.17587/nmst.21.111-120

И. К. Хмельницкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., khmelnitskiy@gmail.com, В. М. Айвазян, студент, Н. И. Алексеев, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., А. П. Бройко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., В. В. Городилов, студент, В. Е. Калёнов, инженер, А. В. Корляков, д-р техн. наук, директор НОЦ

"Нанотехнологии", А. В. Лагош, электроник, В. В. Лучинин, д-р техн. наук, директор ИЦ ЦМИД, Д. О. Тестов, инженер,

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

АКТЮАТОРНЫЕ ИПМК-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ С СИСТЕМОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ НА ОСНОВЕ ИПМК-СЕНСОРА

Поступила в редакцию 07.11.2018

Получены образцы ИПМК-структур и исследованы характеристики их работы в качестве ИПМК-актюаторов и ИПМК-сенсоров. Время непрерывной работы ИПМК-сенсоров больше, чем ИПМК-актюаторов. Поскольку у ИПМК-актюатора вследствие испарения жидкости уменьшалась амплитуда механических колебаний, была разработана система обратной связи с использованием ИПМК-сенсора.

Разработаны актюаторные ИПМК-преобразователи с системой обратной связи двух модификаций. Подготовлены стенды для измерений их параметров. Создана программа для платы Arduino, позволяющая реализовать обратную связь в системе "актюатор — сенсор" и поддерживать постоянную амплитуду колебаний ИПМК-актюатора по мере его высыхания в ходе работы.

Итоговая система обратной связи способна поддерживать постоянную амплитуду ИПМК-актюатора в зависимости от уровня его изгиба по мере его высыхания в течение 12 мин вместо 2 мин.

Ключевые слова: ионные полимер-металлические композиты, ИПМК-актюаторы, ИПМК-сенсоры, ионообменная мембрана, Nafion, система обратной связи

Введение

Структуры на основе ионных полимер-металлических композитов (ИПМК) способны преобразовывать электрический сигнал в механическое движение и наоборот, поэтому их можно использовать в качестве электромеханических преобразователей — актюаторов и сенсоров [1—3]. ИПМКпреобразователи представляют собой полимерные ионообменные мембраны, покрытые с двух сторон металлическими электродами и содержащие анионные группы, иммобилизованные в мембране, а также подвижные катионы в растворе, пропитывающем мембрану. В обычном состоянии ионы равномерно распределяются по мембране, а подача электрического потенциала на электроды вызывает их перераспределение с последующим изгибом или общей деформацией мембраны вследствие электростатических, осмотических и упругих сил взаимодействия. ИПМК-актюаторы имеют существенные преимущества перед электромеханическими актюаторами других типов: низкое напряжение активации, большие деформации изгиба, биосовместимость, способность функционировать как во влажных, так и в сухих условиях, легкость миниатюризации [4, 5]. Применение ИПМК в качестве "умных" материалов в "умных" изделиях "мягкой робототехники" — это передовая новация с большими потенциальными возможностями применения в аэрокосмической, медицинской и автомобильной отраслях промышленности. Однако "умные" системы требуют обратной связи, которая позволяет взаимодействовать с окружающей средой и реагировать на воздействия. Обратная связь является важным аспектом расширения сферы применения ИПМК-актюаторов [6].

Цели данной работы — разработка и исследование ИПМК-актюаторов с системой обратной связи.

Для исследований были изготовлены образцы ИПМК-структур, которые использовали в качестве ИПМК-актюаторов и ИПМК-сенсоров. Основной стадией изготовления ИПМК-структур являлось формирование платиновых электродов химическим восстановлением из раствора соли платины по разработанной ранее технологии [7, 8].

Исследование ИПМК-актюаторов

Для исследования характеристик ИПМКактюаторов использовали образцы размером $20 \times 5 \times 0.2$ мм, сформированные на мембране Nafion[®] толщиной 175 мкм. Исследовали зависимости амплитуды колебаний от напряжения и времени, а также амплитудно-частотные характеристики (рис. 1—3).

Амплитуда колебаний ИПМК-актюатора (рис. 1) постепенно увеличивается с увеличением входного напряжения до 3 В. Затем она перестает зависеть от входного напряжения и стабилизируется на уровне 13 мм. Актюаторы, полученные на мембранах толщиной 175 мкм, начинают развивать стабильные усилия при входных напряжениях более 2 В.

Амплитуда колебаний ИПМК-актюаторов при постоянной амплитуде напряжений (см. рис. 2) постепенно снижается со временем вследствие высыхания ИПМК.



Рис. 1. Зависимость амплитуд колебаний ИПМК-актюаторов от подаваемого на них напряжения

Fig. 1. Dependence of the amplitudes of oscillations of the IPMC actuators on the voltage supplied to them



Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний ИПМК-актюаторов от времени (1,5 В; 1 Гц)

Fig. 2. Dependence of the amplitude of oscillations of the IPMC actuators on time (1.5 V; 1 Hz)



Рис. 3. АЧХ для ИПМК-актюаторов при постоянной амплитуде напряжения 2 В

Fig. 3. AFC for the IPMC actuators at the constant amplitude of voltage 2 V



Рис. 4. Зависимость амплитуды колебаний ИПМК-актюаторов от времени

Fig. 4. Dependence of the amplitude of oscillations of the IPMC actuators on time

Резонанс для актюаторов, выполненных на мембранах толщиной 175 мкм, наступает при 16 Гц (см. рис. 3).

Типичный вид зависимости амплитуды колебаний ИПМК-актюаторов от времени представлен на рис. 4.

Исследование ИПМК-сенсоров

Для исследований характеристик ИПМК-сенсоров использовали образцы размером $20 \times 5 \times 0.2$ мм, сформированные на мембране Nafion[®] толщиной 175 мкм. Исследовали зависимости выходного напряжения от амплитуды колебаний сенсора и времени его работы, а также АЧХ.

ИПМК-сенсор характеризуется линейной зависимостью выходного сигнала от амплитуды колебаний в диапазоне 0,1...10 мм (рис. 5).

На рис. 6 представлена зависимость выходного напряжения от времени при постоянной амплитуде колебательных воздействий при L = 6 мм и частоте f = 1 Гц.

За время непрерывной работы сенсора в течение 30 ч выходное напряжение уменьшилось примерно на 25 % от первоначального значения.

Была исследована частотная зависимость амплитуды выходного сигнала при постоянной амплитуде колебаний 5 мм (рис. 7). Минимальная частота, при которой наблюдается сигнал от сенсора, составляет 0,5 Гц.

При увеличении частоты до 5 Гц амплитуда выходного сигнала растет. В диапазоне 5...18 Гц она практически не изменяется. При частотах выше 18 Гц наблюдается уменьшение амплитуды, что может быть связано с низкой скоростью переме-



Рис. 5. Зависимость выходного напряжения ИПМК-сенсора от амплитуды колебаний при f = 1 Гц

Fig. 5. Dependence of the output voltage of the IPMC actuator on the amplitude of oscillations at f = 1 Hz



Рис. 6. Зависимость выходного напряжения от времени при L = 6 мм, f = 1 Гц



Fig. 6. Dependence of the output voltage on time at L = 6 mm, f = 1 Hz

Fig. 7. Dependence of the output voltage on frequency at L = 5 mm

щения жидкости внутри мембраны под внешним воздействием и, как следствие, с запаздыванием выходного сигнала.

Разработка и исследование систем обратной связи ИПМК-актюаторов

Было выявлено, что амплитуда колебаний ИПМК-актюаторов с течением времени снижается за счет испарения жидкости из материала мембраны в результате омического нагрева и электролиза.

Для получения информации об изменении амплитуды колебаний ИПМК-актюаторов во времени можно использовать ИПМК-сенсор [9]. В ИПМКсенсорах испарение воды, которое также будет влиять на выходной сигнал, происходит намного медленнее, чем в ИПМК-актюаторах (при работе актюатора в период 10...20 мин изменение сигнала сенсора практически не наблюдалось).

Для разработки системы обратной связи, необходимой для поддержания постоянной амплитуды колебаний актюатора, можно использовать различные технические решения, сочетающие ИПМК-актюатор с ИПМК-сенсором. Их можно разделить на несколько основных групп [6].

1. Оптимизация положения актюатора по изменению характеристик электродов в процессе его изгиба (сопротивление электродов, ток в ИПМКструктуре и т. д.) [10].

2. Использование структур, сочетающих актюатор и сенсор на одной мембране [11].

3. Использование дискретного актюатора и дискретного сенсора, механически соединенных друг с другом [12].

Структуры групп 1 и 2 имеют недостатки, связанные с тем, что напряжение, генерируемое ИПМКсенсором, на несколько порядков ниже напряжения, управляющего актюатором. Это может приводить к появлению наводок на сигнал сенсора.

Структуры, сочетающие дискретный актюатор и дискретный сенсор, лишены подобных недостатков. Поэтому именно они и были выбраны для реализации систем обратной связи [6].

Было разработано два вида актюаторных ИПМК-преобразователей с системой обратной связи на основе дискретного актюатора и дискретного сенсора:

- преобразователи с разделенными актюатором и сенсором;
- преобразователи с совмещенными актюатором и сенсором.

Разработка системы обратной связи актюаторного ИПМК-преобразователя с разделенными актюатором и сенсором

Для реализации системы обратной связи, используемой для управления актюаторами актюаторных ИПМК-преобразователей, первоначально

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 21, № 2, 2019 –

была выбрана конструкция, в которой ИПМК-актюатор, закрепленный в держателе, свободным концом механически упирался в ИПМК-сенсор, закрепленный в аналогичном держателе (рис. 8). Основной особенностью данных структур было отсутствие механического соединения между актюатором и сенсором.

Для создания актюаторного ИПМК-преобразователя с обратной связью использовали ИПМКактюатор толщиной 175 мкм, длиной 20 мм и шириной 5 мм, находящийся в незакрепленном контакте с ИПМК-сенсором толщиной 175 мкм, длиной 20 мм и шириной 2 мм (рис. 9).







Рис. 9. Актюаторный ИПМК-преобразователь с системой обратной связи на основе разделенных ИПМК-актюатора и ИПМК-сенсора

Fig. 9. Actuating IPMC transducer with a feedback system on the basis of separated IPMC actuator and IPMC sensor



Рис. 10. Зависимости напряжения от времени: a - датчик перемещения; <math>b - актюатор; c - сенсор

Fig. 10. Dependences of voltage on time: a - motion sensor; b - actuator; c - sensor



Рис. 11. Зависимости амплитуды: *а* — колебаний ИПМК-актюатора от амплитуды приложенного напряжения; *b* — сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды колебаний ИПМК-актюатора; *с* — сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды подаваемого на ИПМК-актюатор напряжения

Fig. 11. Dependences of the amplitude: a - oscillations of the IPMCactuator on the amplitude of the applied voltage; b - signal of the IPMCsensor on the amplitude of oscillations of the IPMC actuator; c - signalfrom the IPMC sensor on the amplitude of the voltage supplied to the IPMC actuator

Для исследования свойств данной системы был использован стенд, в котором амплитуду колебаний системы "актюатор — сенсор" определяли с помощью лазерного измерителя LG-5A65PUQ. Управление актюатором и прием сигнала от сенсора осуществлялись с помощью платы Arduino Uno R3. Управляющий сигнал ИПМК-актюатора, сигнал от ИПМК-сенсора и сигнал от оптического датчика перемещения измеряли осциллографом Agilent DSO-X 3014А. Сигналы, поступавшие на осциллограф, представлены на рис. 10.

Для градуировки актюаторного ИПМК-преобразователя с разделенными актюатором и сенсором были построены зависимости амплитуды колебаний ИПМК-актюатора от амплитуды приложенного напряжения (рис. 11, *a*) и амплитуды сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды деформации ИПМК-актюатора (рис. 11, *b*). На рис. 11, *c* представлена результирующая зависимость амплитуды сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды подаваемого на ИПМК-актюатор напряжения.

Главным недостатком систем такого типа является отсутствие механического соединения между ИПМК-актюатором и ИПМК-сенсором, поэтому при значительной деформации актюатора в сторону, противоположную от сенсора, они могут потерять механический контакт. Эту проблему можно решить совмещением актюатора и сенсора.

Разработка системы обратной связи актюаторного ИПМК-преобразователя с совмещенными актюатором и сенсором

При изготовлении системы с обратной связью на основе совмещенных актюатора и сенсора были исследованы следующие образцы актюаторных ИПМК-преобразователей: актюатор 175 мкм × × 20 мм × 5 мм и сенсор 175 мкм × 10 мм × 2 мм. К электродам обеих структур предварительно были



Рис. 12. Механически совмещенные ИПМК-актюатор и ИПМК-сенсор





Рис. 13. Актюаторный ИПМК-преобразователь с системой обратной связи на основе ИПМК-сенсора (ИПМК-актюатор и ИПМК-сенсор совмещены)

Fig. 13. Actuating IPMC transducer with a feedback system on the basis of the IPMC sensor (the IPMC actuator and the IPMC sensor are combined)



Рис. 14. Зависимости амплитуды: *a* — колебаний ИПМК-актюатора от амплитуды управляющего напряжения; *b* — сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды колебаний ИПМК-актюатора; *c* — сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды управляющего напряжения ИПМК-актюатора

Fig. 14. Dependences of the amplitude: a — oscillations of the IPMC actuator on the amplitude of the control voltage; b — signal of the IPMC sensor on the amplitude of oscillations of the IPMC actuator; c — signal of the IPMC actuator of the IPMC actuato

припаяны плоские провода. Затем с помощью полиуретанового изолирующего клея ИПМК-актюатор и ИПМК-сенсор склеивали друг с другом через тонкую целлофановую пленку (рис. 12). Основной особенностью таких структур является наличие механического контакта между актюатором и сенсором.

Система с обратной связью показана на рис. 13.

Для градуировки системы обратной связи были построены зависимости амплитуды колебаний от амплитуды управляющего напряжения ИПМК-актюатора (рис. 14, *a*), а также амплитуды сигнала ИПМК-сенсора от амплитуды колебаний ИПМКактюатора (рис. 14, *b*). На их основе была построена зависимость амплитуды сигнала ИПМК-сен-



Рис. 15. Алгоритм работы программы

Fig. 15. Algorithm of operation of the program

сора от амплитуды управляющего напряжения ИПМК-актюатора (рис. 14, *с*).

Реализация системы обратной связи актюаторного ИПМК-преобразователя с помощью платы Arduino

При использовании ИПМК-актюаторов важной задачей является поддержание постоянной амплитуды их колебаний, которая может изменяться за счет испарения и электролиза воды в процессе работы.

Для реализации системы обратной связи актюаторного ИПМК-преобразователя с ИПМК-сенсором была использована плата Arduino Uno R3 на основе микроконтроллера ATmega328, которая управляла напряжением, подаваемым на ИПМК-актюатор, в зависимости от сигнала, регистрируемого ИПМК-сенсором.

Алгоритм работы программы представлен на рис. 15.

Сигнал, поступающий с ИПМК-сенсора, изменяется в зависимости от амплитуды колебаний ИПМК-актюатора. При высыхании ИПМК-актюатора его максимальное отклонение уменьшалось, что и показывал сигнал от ИПМК-сенсора. Если максимальный выходной сигнал ИПМК-сенсора начинал уменьшаться ниже определенного уровня, то напряжение на ИПМК-актюаторе повышалось, что приводило к восстановлению амплитуды его механических колебаний. Если максимальный выходной сигнал ИПМК-сенсора превышал определенное значение, напряжение на ИПМК-актюаторе снижалось.

Типичный вид зависимости амплитуды колебаний актюаторного ИПМК-преобразователя с системой обратной связи на основе ИПМК-сенсора от времени представлен на рис. 16.

В итоге была получена система обратной связи, которая способна поднимать напряжение, подаваемое на ИПМК-актюатор, в зависимости от амплитуды колебаний по мере его высыхания. Данная система способна регулировать амплитуду колебаний актюатора со значением 0,1 мм и более.

Заключение

Получены образцы ИПМК-структур и исследованы характеристики их работы в качестве ИПМК-актюаторов и ИПМК-сенсоров. Время непрерывной работы ИПМК-сенсоров больше, чем ИПМК-актюаторов. Поскольку у ИПМК-актюатора вследствие испарения жидкости уменьшалась амплитуда механических колебаний, была разработана система обратной связи с использованием ИПМК-сенсора.

Разработаны актюаторные ИПМК-преобразователи с системой обратной связи двух модификаций. Подготовлены стенды для измерений их параметров. Создана программа для платы Arduino, позволяющая реализовать обратную связь в системе "актюатор — сенсор" и поддерживать постоянную амплитуду колебаний ИПМК-актюатора по мере его высыхания в ходе работы.

Итоговая система обратной связи способна поддерживать постоянную амплитуду ИПМК-актюатора в зависимости от уровня его изгиба по мере его высыхания в течение 12 мин вместо 2 мин. Данная система способна регулировать отклонения актюатора, равные не менее 0,1 мм.

Данная система обратной связи может быть использована в области микроробототехники для

создания ИПМК-движителей, работающих на воздухе.

Исследование выполнено в рамках гранта РНФ (проект № 16-19-00107).

Список литературы

1. Калёнов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В., Хмельницкий И. К. и др. Микродвижители для микроробототехники // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12 (161). С. 41—46.

2. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer—metal composites: I. Fundamentals // Smart Mater. Struct. 2001. Vol. 10. P. 819–833.

3. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal



Рис. 16. Временная зависимость амплитуды колебаний актюаторного ИПМК-преобразователя с системой обратной связи на основе ИПМК-сенсора Fig. 16. Time dependence of the amplitude of oscillations of the actuating IPMC transducer with a feedback system on the basis of the IPMC sensor

116 -

composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles – a review // Smart Mater. Struct. 1998. Vol. 7, Is. 6. P. 15–30.

4. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Разработка микроактюаторов на основе электроактивных полимеров для биомиметических робототехнических систем // Биотехносфера. 2015. № 6. С. 41—47.

5. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Актюаторы на основе ионных полимер-металлических композитов // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 5. С. 277—285.

6. Kruusamäe K., Punning A., Aabloo A., Asaka K. Self-Sensing Ionic Polymer Actuators: A Review // Actuators. 2015. Vol. 4, Is. 1. P. 17–38.

7. Khmelnitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 857. P. 012018.

8. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes // Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), Moscow and St. Petersburg, 1–3 February 2017. St. Petersburg, 2017. P. 892–895.

9. Хмельницкий И. К., Алексеев Н. И., Бройко А. П., Городилов В. В., Каленов В. Е., Корляков А. В., Лагош А. В., Лучинин В. В. Исследование электромеханических ИПМК-сенсоров // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20, № 1. С. 58—64.

10. **Punning A., Kruusmaa M., Aabloo A.** A self-sensing ion conducting polymer metal composite (IPMC) actuator // Sens. Actuators A Phys. 2007. Vol. 136. P. 656–664.

11. Kruusamäe K., Brunetto P., Graziani S., Punning A., Di Pasquale G., Aabloo A. Self-sensing ionic polymer-metal composite actuating device with patterned surface electrodes // Polym. Int. 2010. Vol. 59. P. 300–304.

12. Akle B. J., Leo D. J. Multilayer ionic polymer transducer // Proc. SPIE, 2003. Vol. 5051. P. 214–225.

I. K. Khmelnitskiy, Ph. D., Senior Researcher, khmelnitskiy@gmail.com, V. M. Aivazyan, Student,

N. I. Alekseyev, D. Sc., Leading Researcher, A. P. Broyko, Ph. D., Senior Researcher,

V. V. Gorodilov, Student, V. E. Kalyonov, Engineer, A. V. Korlyakov, D. Sc.,

Director of Nanotechnologies Center, A. V. Lagosh, Specialist in Electronics,

V. V. Luchinin, D. Sc., Director of IC CMID, D. O. Testov, Student,

Saint-Petersburg Electrotechnical University ETU "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding author:

Khmelnitskiy Ivan K., Ph. D., Senior Researcher, e-mail: khmelnitskiy@gmail.com, Saint-Petersburg Electrotechnical University ETU "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation

Actuating IPMC Tranducers with a Feedback System Based on IPMC Sensor

Received on November 07, 2018 Accepted on November 29, 2018

IPMC actuators have significant advantages over other types of electromechanical actuators: low activation voltage, large bending deformations, biocompatibility, ability to function in both wet and dry conditions. However smart systems based on IPMC actuators require feedback that allows you to interact with the environment and respond to impacts.

Actuating IPMC trandusers with feedback system based on of IPMC sensors is created. Samples of IPMC structures were obtained and the characteristics of their work as IPMC actuators and IPMC sensors were studied. Time of continuous operation, IPMC sensors more than IPMC actuators. Since the amplitude of mechanical vibrations decreased due to evaporation of the liquid in the IPMC actuator, a feedback system using the IPMC sensor was developed.

Two modifications of IPMC trandusers with feedback system based on of IPMC sensors was developed. Stands for measuring their parameters have been prepared. A program for the Arduino Board has been created, which allows to implement feedback in the "actuator—sensor" system and to maintain a constant amplitude of oscillations of the IPMC actuator as it dries during operation. The final feedback system is able to maintain a constant amplitude of the IPMC actuator depending on the level of its bending as it dries for 12 min instead of 2 min. This system is able to adjust the deviation of the actuator at least 0.1 mm.

Keywords: ionic polymer-metal composites, IPMC actuators, IPMC sensors, ion exchange membrane, Nafion, feedback system

For citation:

Khmelnitskiy I. K., Aivazyan V. M., Alekseyev N. I., Broyko A. P., Gorodilov V. V., Kalyonov V. E., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Actuating IPMC Tranducers with Feedback System Based on IPMC Sensor, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 111–120.

DOI: 10.17587/nmst.21.111-120

Introduction

Structures on the basis of the ion polymer-metal composites (IPMC) can transform an electric signal into a mechanical movement and vice-versa, therefore, they can be used as electromechanical converters (transducers) — actuators and sensors [1-3]. The IPMC

transducers are polymeric ion-exchange membranes covered from two sides with metal electrodes and containing anionic groups, immobilized in a membrane, and also mobile cations in a solution impregnating the membrane. In a usual state the ions are distributed on the membrane with regular intervals, and supply of an electric potential to the electrodes causes their redistribution with the subsequent bending or general deformation of the membrane owing to the electrostatic, osmotic and elastic forces of interaction. The IPMC actuators have essential advantages compared with the electromechanical actuators of the other types: a low voltage of activation, big bend deformations, biocompatibility, ability to function both in the damp and dry conditions, and ability for easy miniaturization [4, 5]. Application of IPMC as "smart" materials in "smart" products of "soft robotics" is an advanced innovation with big opportunities for application in the space, medical and automobile industries. However, "smart" systems demand a feedback, which makes it possible to interact with the environment and react to the influences. The feedback is a prominent aspect of expansion of the sphere of their application [6].

The aim of the given work is development and research of the IPMC actuators with a feedback system.

For the research purpose, samples of IPMC structures were manufactured, which were used as IPMC actuators and IPMC sensors.

The basic stage of manufacturing of IPMC structures was formation of the platinum electrodes by a chemical reduction from a solution of a platinum salt by the previously developed technology [7, 8].

Research of IPMC actuators

For research of the characteristics of IPMC actuators the samples of $20 \times 5 \times 0.2$ mm size were used, formed on Nafion[®] membrane with thickness of 175 µm. Dependences were investigated of the amplitude of oscillations on the voltage and time, and also the amplitude-frequency characteristics (fig. 1–3).

The amplitude of oscillations (fig. 1) increases gradually with an increase of the input voltage up to 3 V. Then it ceases to depend on the input voltage and is stabilized at the level of 13 mm. The actuators received on the membranes with thickness of 175 μ m start to develop stable efforts at the input voltages over 2 V.

The amplitude of oscillations of the IPMC actuators at a constant amplitude of voltages (fig. 2) decreases gradually with the lapse of time owing to drying of IPMC.

The resonance for the actuators made on 175μ m thick membranes begins at 16 Hz (fig. 3).

A typical kind of dependence of the amplitude of oscillations of the IPMC actuators on time is presented in fig. 4.

Research of IPMC sensors

For research of IPMC sensors the samples were used of $20 \times 5 \times 0.2$ mm size, formed on Nafion[®] membrane with thickness of 175 μ m. The dependences were investigated of the output voltage on the amplitude of oscillations of the sensor and the time of its operation, and also AFC.

IPMC sensor is characterized by a linear dependence of the output signal on the amplitude of oscillations in the range of 0.1...10 mm (fig. 5).

Fig. 6 presents a dependence of the output voltage on time at the constant amplitude of the oscillatory influences at L = 6 mm and frequency of f = 1 Hz.

During a 30-hour continuous operation of a sensor the output voltage decreased approximately by 25 % from the initial value.

The frequency dependence of the amplitude of the output signal was investigated at the constant amplitude of oscillations of 5 mm (fig. 7). The minimal frequency, at which a signal from a sensor was observed, was 0.5 Hz.

At an increase of the frequency up to 5 Hz the amplitude of the output signal grows. In the range of 5...18 Hz it practically does not change. At frequencies over 18 Hz a decrease of the frequency is observed, which can be connected with a low speed of movement of a liquid inside the membrane under an external influence and, as a consequence, with a delay of the output signal.

Development and research of the feedback systems of IPMC actuators

It was demonstrated that in the course of time the amplitude of oscillations of the IPMC actuators decreased due to evaporation of the liquid from the membrane material as a result of the ohm heating and electrolysis.

For reception of information concerning the variation of the amplitude of oscillations of IPMC actuators in the course of time it is possible to use an IPMC sensor [9]. In the IPMC sensors the evaporation of water, which will also influence the output signal, occurs much slower, than in the IPMC actuators (during operation of the actuator in a period of 10...20 min. a variation of the sensor signal was practically not observed).

For development of the feedback system necessary for maintenance of the constant amplitude of oscillations of the actuator, it is possible to use various technical solutions combining an IPMC actuator with an IPMC sensor. They can be divided into several basic groups [6].

1. Optimization of the position of the actuator concerning variation of the characteristics of the electrodes in the course of its bending (resistance of the electrodes, the current in the IPMC structure, etc.) [10].

2. Use of the structures combining the actuator and the sensor on one membrane [11].

3. Use of a discrete actuator and a discrete sensor mechanically connected with each other [12].

The structures of the first and the second groups have the drawbacks connected with the fact that the voltage generated by the IPMC sensor is by several orders lower than the voltage, which controls the actuator. This can lead to occurrence of the inducing on the sensor signal.

The structures combining a discrete actuator and a discrete sensor have no such drawbacks. Therefore, exactly they were selected for realization of the feedback systems [6].

Two kinds of actuating IPMC transducers were developed with the feedback system on the basis of a discrete actuator and a discrete sensor:

- transducers with separated actuator and sensor;
- transducers with combined actuator and sensor.

Development of a feedback system for an actuating IPMC transducer with separated actuator and sensor

For realization of the feedback system intended for control of the actuators of the actuating IPMC transducers, originally a design was selected, in which the IPMC actuator, fixed in a holder, had its free end mechanically resting against the IPMC sensor, fixed in a similar holder (fig. 8). The main specific feature of the given structures was absence of a mechanical connection between the actuator and the sensor.

For creation of the actuating IPMC transducer with a feedback, an IPMC actuator was used with thickness of 175 μ m, length of 20 mm and width of 5 mm, being in a loose contact with the IPMC sensor with thickness of 175 μ m, length of 20 mm and width of 2 mm (fig. 9).

For research of the properties of the given system a stand was used, in which the amplitude of oscillations of the "actuator—sensor" system was measured by LG-5A65PUQ laser measuring instrument. The control of the actuator and signal reception from the sensor were implemented by means of Arduino Uno R3 board. The control signal from the IPMC actuator, the signal from the IPMC sensor and the signal from the optical transfer sensor were measured by Agilent DSO-X 3014A oscillograph. The signals coming to the oscillograph are presented in fig. 10.

For calibration of the actuating IPMC transducer with separated actuator and sensor the dependencies were constructed of the amplitude of oscillations of the IPMC actuator on the amplitude of the applied voltage (fig. 11, a), and of the amplitude of the signal from IPMC sensor on the amplitude of deformation of the IPMC actuator (fig. 11, b). Fig. 11, c presents the resulting dependency of the amplitude of the signal from the IPMC sensor on the amplitude of the signal from the IPMC sensor on the amplitude of the signal from the IPMC sensor on the amplitude of the signal from the IPMC sensor on the amplitude of the signal from the IPMC sensor on the amplitude of the voltage supplied to the IPMC actuator.

The main drawback of the systems of this type is absence of a mechanical connection between the IPMC actuator and the IPMC sensor, therefore, in case of a considerable deformation of the actuator to the side, opposite to the sensor, they can lose a mechanical contact. This problem can be solved by a combination of the actuator and the sensor.

Development of a feedback system for the actuating IPMC transducer with combined actuator and sensor

During manufacturing of the feedback system on the basis of the combined actuator and sensor the following samples of the actuating IPMC transducers were investigated: an actuator of 175 μ m × 20 mm × 5 mm and a sensor of 175 μ m × 10 mm × 2 mm. Flat wires were

preliminary soldered to the electrodes of both structures. Then by means of polyurethane insulating adhesive the IPMC actuator and the IPMC sensor were glued to each other through a thin cellophane film (fig. 12). The basic feature of such structures is availability of a mechanical contact between the actuator and the sensor.

The feedback system is presented in fig. 13.

For calibration of the feedback system the dependencies were constructed of the amplitude of oscillations on the amplitude of the control voltage of the IPMC actuator (fig. 14, a), and also of the amplitude of the signal of the IPMC sensor on the amplitude of oscillations of the IPMC actuator (fig. 14, b). On their basis the dependency of the amplitude of the signal from IPMC sensor on the amplitude of the control voltage of the IPMC actuator (fig. 14, c) was constructed.

Realization of the feedback system of the actuating IPMC transducer by means of Arduino board

During the use of the IPMC actuators an important task is maintenance of a constant amplitude of their oscillations, which can vary due to evaporation and electrolysis of water in the course of operation.

For realization of the feedback system of the actuating IPMC transducer on the basis of IPMC sensor, Arduino Uno R3 board on the basis of ATmega328 microcontroler was used, which controlled the voltage supplied to the IPMC actuator, depending on the signal recorded by the IPMC sensor.

The algorithm of operation of the program is presented in fig. 15.

The signal coming from the IPMC sensor varied depending on the amplitude of the oscillations of the IPMC actuator. When the IPMC actuator dried up, its maximal deviation decreased, which was demonstrated by the signal from the IPMC sensor. If the maximal output signal from the IPMC sensor started to decrease below a certain level, the voltage on the IPMC actuator increased, which led to a restoration of the amplitude of its mechanical oscillations. If the maximal output signal from the IPMC sensor exceeded a certain value, the voltage on the IPMC actuator decreased.

A typical kind of dependence of the amplitude of oscillations of the actuating IPMC transducer with a feedback system on the basis of the IPMC sensor on time is presented in fig. 16.

As a result a feedback system was obtained, which could raise the voltage supplied to the IPMC actuator, depending on the amplitude of oscillations, in the course of its drying up. The given system can control the amplitude of oscillations of the actuator of 0.1 mm and over.

Conclusion

Samples of the IPMC structures were obtained and the characteristics of their operation were studied as IPMC actuators and IPMC sensors. The period of a continuous operation of the IPMC sensors is longer than that of the IPMC actuators. Since, due to the liquid evaporation, the amplitude of oscillations of the IPMC actuator decreased, a feedback system was developed with the use of an IPMC sensor.

Actuating IPMC transducers were developed with a feedback system of two modifications. Stands for measurements of their parameters were prepared. Software for Arduino board was developed, allowing us to realize a feedback in the actuator-sensor system and maintain constant amplitude of oscillations of the IPMC actuator in the course of its drying during its operation.

The resulting feedback system can support constant amplitude of the IPMC actuator depending on the level of its bending in process of its drying during 12 min instead of 2 min. The given system can control deviations of the actuator of not less than 0.1 mm.

The given feedback system can be used in the field of microrobotics for development of the IPMC propulsion devices working on the air.

The research was done within the framework of RNF grant (project N_{P} 16-19-00107).

References

1. Kalenov V. E., Broyko A. P., Korliakov A. V., Khmelnitskiy I. K. et al. Mikrodvizhiteli dlia mikrorobototekhniki, *Nanoi mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 12 (161), pp. 41–46 (in Russian).

2. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals, *Smart Mater. Struct.*, 2001, vol. 10, pp. 819-833.

3. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, ac-

tuators and artificial muscles – a review, *Smart Mater. Struct.*, 1998, vol. 7, is. 6, pp. 15–30.

4. Korliakov A. V., Khmelnitskiy I. K., Luchinin V. V. et al. Razrabotka mikroaktivatorov na osnove e`lektroaktivny`kh polimerov dlia biomime-ticheskikh robototekhnicheskikh sistem, *Biotekhnosfera*, 2015, no. 6, pp. 41–47 (in Russian).

5. Korliakov A. V., Khmel'nitckii' I. K., Broi'ko A. P. et al. Aktiuatory na osnove ionnykh polimer-metallicheskikh kompozitov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2016, vol. 18, no. 5, pp. 277–285 (in Russian).

6. Kruusamäe K., Punning A., Aabloo A., Asaka K. Self-Sensing Ionic Polymer Actuators: A Review, *Actuators*, 2015, vol. 4, is. 1, pp. 17–38.

7. Khmelnitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, vol. 857, p. 012018.

8. Khmelnitskiy I. K., Vereschagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes, Proceedings of the 2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2017 ElConRus), Moscow and St. Petersburg, 1–3 February 2017 / St. Petersburg. 2017, pp. 892–895.

9. Khmelnitskiy I. K., Alekseev N. I., Broyko A. P. et al. Issledovanie e`lektromehanicheskikh IPMK-sensorov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2018, vol. 20, no. 1, pp. 58–64 (in Russian).

10. Punning A., Kruusmaa M., Aabloo A. A self-sensing ion conducting polymer metal composite (IPMC) actuator, *Sens. Actuators A Phys.*, 2007, vol. 136, pp. 656–664.

11. Kruusamäe K., Brunetto P., Graziani S., Punning A., Di Pasquale G., Aabloo A. Self-sensing ionic polymer-metal composite actuating device with patterned surface electrodes, *Polym. Int.*, 2010, vol. 59, pp. 300–304.

12. Akle B. J., Leo D. J. Multilayer ionic polymer transducer, *Proc. SPIE*, 2003, vol. 5051, pp. 214–225.

УДК 621.382.2/.3

DOI: 10.17587/nmst.21.120-128

А. О. Гасников, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., М. И. Ершов, инженер, аспирант,

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, проф., директор департамента науки, зав. каф.,

В. В. Трушлякова, канд. техн. наук, науч. сотр.

Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

им. В. И. Ульянова (Ленина)".

e-mail: alex25_1981@mail.ru, ershov_michael@mail.ru

ИНФОРМАЦИОННАЯ УЯЗВИМОСТЬ ЭКБ

Подробно рассматривается проблема информационной безопасности электронной компонентной базы (ЭКБ). Выделяются основные критерии, на которые должны обращать внимание разработчики и потребители ЭКБ для защиты потенциально уязвимых элементов системы.

Приведены результаты исследований уязвимостей элементов памяти, системных шин, канала передачи данных, топологии кристалла, а также встроенных систем защиты памяти. Рассмотрены малоинвазивные методы воздействия на элементы памяти.

Ключевые слова: элемент памяти, обратное проектирование, зондовый анализ, диагностика по побочным каналам

Введение

Информационная безопасность (ГОСТ Р 50922) — это состояние защищенности информации, при котором обеспечены ее конфиденциальность, целостность и доступность.

Современные методы обработки, передачи и хранения информации не всегда способны предотвратить угрозы, связанные с возможностью несанкционированного доступа и использования данных, адресованных или принадлежащих пользо-



Рис. 1. Потенциально уязвимые элементы микроконтроллерной системы *Fig. 1. Potentially vulnerable elements of the microcontroller systems*

вателям. Поэтому обеспечение информационной безопасности является одним из ключевых направлений в сфере информационных технологий.

В свою очередь, когда речь заходит об информационной безопасности электронной компонентной базы (в рамках данной статьи понятия электронная компонентная база (ЭКБ), интегральная схема (ИС), полупроводниковые устройства и изделия микроэлектроники — тождественны), следует учитывать также ряд следующих особенностей, присущих как самой ЭКБ, так и процессу ее использования:

- наличие аппаратной и программной составляющих;
- передача данных другим компонентам электронной системы;
- распространение контрафактной ЭКБ;
- использование "доверенной" ЭКБ, предполагающей отсутствие "недокументированных" аппаратных и программных модулей на кристалле интегральной схемы.

Исходя из этого информационная безопасность электронной компонентной базы (ИБ ЭКБ) подразумевает защищенность, с одной стороны, объектов интеллектуальной собственности топологии и содержимого элементов памяти интегральных схем, и также канала передачи данных от несанкционированного доступа, а с другой стороны, потребителей ЭКБ от использования нелицензионных электронных изделий и наличия в них недокументированных модулей.

Вопрос ИБ ЭКБ актуален для:

- разработчиков ЭКБ для защиты ее аппаратной и программной составляющих от нарушения прав интеллектуальной собственности;
- разработчиков электронных устройств (потребителей ЭКБ) для обеспечения возможности использования лицензионных и "доверенных" изделий микроэлектроники и защиты програм-

много обеспечения устройства от нарушения прав интеллектуальной собственности;

 потребителей электронных устройств для защиты данных от несанкционированного доступа.

Целью данной работы является системный анализ проблемных вопросов информационной безопасности ЭКБ с точки зрения уязвимости.

Наиболее передовыми изделиями микроэлектроники, в которых применяют почти все технологические новинки, являются микроконтроллерные системы. На рис. 1 представлены основные элементы подобной системы и отмечены ее потенциально уязвимые узлы.

Далее более подробно рассмотрим наиболее уязвимые элементы микроконтроллерных систем и методы воздействия на них.

Уязвимость элементов памяти

Большинство современных микроконтроллерных систем содержат три вида памяти:

- память программ (Program memory);
- оперативная память (RAM или O3У);
- память данных (EEPROM).

В некоторых системах память программ имеет дополнительную загрузочную область (Boot).

Доступ к данным, записанным в ячейки памяти, которые реализованы по технологии с плавающим затвором (EEPROM, FLASH), можно получить с помощью атомно-силового и электронно-зондового методов контроля электрического потенциала поверхности твердого тела.

Основой первого метода является возможность регистрации механического отклика зонда под воздействием электростатической силы, зависящей от локальной разницы потенциала между зондом и поверхностью, плотности поверхностных зарядов и емкости (рис. 2) [1].



Рис. 2. Использование атомно-силового метода для определения состояния ячейки памяти: *а* — морфология массива памяти; *b* — регистрация заряда плавающего затвора

Fig. 2. Use of the atomic-force method for definition of the state of a cell memory: a — morphology of the memory array, b — registration of the charge of the floating gate



Рис. 3. Схема работы растрового электронного микроскопа *Fig. 3. The scheme of a scanning electronic microscope*

Измерение потенциала поверхности с использованием электронно-зондовых методов основано на изменении тока вторичных электронов в системе мишень — коллектор растрового электронного микроскопа, обусловленного изменением разности потенциалов между ними

(рис. 3). В обычном режиме работы по-

лучение временных характеристик электрического потенциала возможно при частотах переключений, не превышающих 10 МГц, в силу инерционности системы регистрации и малого отношения сигнал/шум.

Для высокочастотных измерений применяется стробоскопический режим, позволяющий проводить измерения в наносекундном и пикосекундном диапазонах за счет повторения измерений с усреднением получаемых значений. Принцип стробоскопических измерений основан на прерывании электронного пучка в заданные моменты времени, что позволяет сузить полосу пропускания системы и увеличить отношение сигнал/шум (рис. 4) [2].

Память загрузочной области часто реализуется с помощью масочной технологии. Для доступа к данным необходимо послойное удаление коммутационно-изолирующих слоев с последующим распознаванием образов, соответствующих кодировке битов информации. На рис. 5 кодирование осуществлено наличием межслойного соединения между 10-м и 11-м слоями металлизации [3].

Альтернативным способом получения доступа к данным масочной памяти является использование инфракрасного микроскопа. В этом диапазоне кремний прозрачен и соответственно есть возможность проанализировать тополого-схемотехнические особенности кристалла с обратной стороны.

На рис. 6 приведена топология кристалла, снятая с помощью оптического и инфракрасного микроскопов.

Состояние ячеек ОЗУ можно определить путем воздействия сфокусированного лазерного излучения на топологию массива памяти (рис. 7). Существует заметное отличие в значениях фотоотклика открытого и закрытого инверторов ячеек ОЗУ [4].

Целостность данных обеспечивается использованием различных механизмов: шифрование, хеширование, электронная цифровая подпись и т. д. В микроконтроллерных системах обычно используют более простые механизмы, такие как бит четности или память с коррекцией ошибок (ECC).

При использовании первого механизма каждые семь бит информации дополняются битом, предназначенным для проверки общей четности двоичного числа. Второй механизм, помимо индикации о нарушении целостности данных, может корректировать ошибочные значения единичного бита в одном машинном слове.



Рис. 4. Электронно-зондовый тестер на базе растрового электронного микроскопа с стробоскопическим режимом: *a* — стробоскопический режим; *b* — внешний вид электронно-зондового тестера

Fig. 4. Electron-probe tester on the basis of a scanning electronic microscope with a stroboscopic mode: a - stroboscopic mode; b - appearance of the electron-probe tester

Уязвимость топологии кристалла ИС

Топологический анализ кристаллов с помощью технологии "обратного проектирования" применяют для определения тополого-схемотехнических и конструктивно-технологических особенностей ИС. В результате анализа можно установить функциональное назначение схемы, ее архитектуру и алгоритм работы, а также определить химический состав, геометрию и электрофизические параметры областей кристалла ИС, восстановить схемотехнические решения отдельных функциональных элементов и блоков, определить их статические и динамические характеристики (рис. 8) [5].

Уязвимость системной шины

Подключение к внутренним магистралям на кристалле ИС с помощью электрических зондов позволяет получить доступ к информационным и адресным данным, а также проанализировать механизмы их кодирования и шифрования. Для этого с помощью топологического анализа необходимо идентифицировать интересующие коммутационные линии на кристалле, определить участок схемы и слой металлизации, где с ними возможно осуществить контактирование. Далее с помощью остросфокусированного ионного пучка проводится травление "окна" в диэлектрическом слое и ионно-стимулированное осаждение проводящего материала для формирования контакта к шине и плошалки для зондового анализа (рис. 9).

Уязвимость систем защиты памяти

Обход встроенных на кристал-

ле ИС систем защиты памяти позволяет получить доступ к анализу данных. Это реализуется на основании данных топологического анализа с помощью прецизионной модификации фрагментов топологии или состояния ячеек памяти, отвечающих за защитные функции [6, 7].



Рис. 5. Анализ масочной памяти: *a* — поперечное сечение кристалла; *b* — блок масочной памяти

Fig. 5. Analysis of the mask memory: a - cross section of a crystal; b - block of the mask memory



Рис. 6. Топология масочной памяти: *a* — оптический микроскоп (вид сверху); *b* — инфракрасный микроскоп (вид сзади)

Fig. 6. Topology of the mask memory: a — optical microscope (top view); b — infrared microscope (bottom view)



Рис. 7. Анализ ОЗУ с помощью лазерного излучения: *a* — топология ячейки памяти КМОП ОЗУ; *b* — поперечное сечение облучаемой структуры *Fig. 7. Analysis of RAM by means of a laser radiation: a* — *topology of a cell memory CMOS*

Уязвимость ИС по побочным каналам

Различают пассивное и активное воздействия по побочным каналам. Определение пассивного воздействия, не требующего прямого взаимодействия с ЭКБ, можно сформулировать как совокуп-

RAM; b - cross-section of an irradiated structure



Рис. 8. Алгоритм восстановления схемотехнических решений на кристалле ИС *Fig. 8.* Algorithm of restoration of the circuit solutions on IC crystal



Рис. 9. Контактирование к системной шине микроконтроллера: *а* — площадки для контактирования к шинам данных; *b* — установка зондов

Fig. 9. Connecting to the system bus of the microcontroller: a - Pads for connecting to the data buses; b - installation of probes



Fig. 10. Microcontroller with non-volatile memory module

ность методов и технологий извлечения информации из экспериментально измеряемых характеристик работающей интегральной микросхемы. К ним относятся время выполнения операций, энергопотребление, электромагнитное излучение, температура корпуса и тепловое излучение, акустические шумы и механические колебания. Приведем примеры пассивного воздействия.

- Анализ энергопотребления. Во время обращения к ПЗУ при чтении логической единицы ячейка памяти потребляет бо́льший ток, чем при чтении логического нуля. Анализируя осциллограмму энергопотребления во время обращения микроконтроллерной системы к элементам памяти, можно сделать вывод о содержимом блоков памяти или логических операциях, совершаемых в данный момент [8].
- Анализ времени отклика. Измерение времени между вводом данных и получением ответа позволяет сделать выводы об алгоритме работы микроконтроллерной системы.

Активное воздействие ориентировано на внешние линии коммутации исследуемого устройства. Ниже приведены примеры активного воздействия.

- Сбой тактового сигнала, который используется для нарушения работы внутренней программы.
 В частности, можно искусственно увеличить или уменьшить число циклов выполнения той или иной операции, что может привести к сбою программы в целом или отдельной ее части.
- *Сбой напряжения питания* может переместить пороговый уровень транзисторов. В результате некоторые триггеры будут считывать входной сигнал в различное время. Это обычно достига-



Fig. 11. Basic types of protection for the elements of IC crystal

ется увеличением или понижением напряжения питания на короткий промежуток времени (обычно от одного до 10 циклов).

Уязвимость канала передачи данных

Интегральные микросхемы в составе электронного устройства между собой обмениваются огромным количеством данных посредством различных каналов. Одним из частных примеров такого взаимодействия являются "системы в корпусе", которые представляют собой комбинацию различных электронных компонентов, выполняющих разные функции, в одном модуле. На рис. 10 представлена "система в корпусе", состоящая из микроконтроллера, соединенного с внешним модулем энергонезависимой памяти посредством I²C-интерфейса.

Причем если микроконтроллер имеет защиту от несанкционированного доступа, то модуль внешней памяти такой функцией не обладает и данные, хранящиеся в нем, могут быть прочитаны с помощью любого стандартного программатора.

Большое число уязвимых элементов на кристалле ИС, а также методов воздействия на них требует от разработчиков ЭКБ решения иногда взаимоисключающих задач: с одной стороны, это повышение быстродействия, уменьшение энергопотребления и габаритных размеров устройства, а с другой стороны, необходимость введения дополнительных защитных механизмов, приводящих к сокращению полезной площади кристалла и объема памяти, усложнению протоколов взаимодействия между структурными блоками, а также удорожанию изготовления полупроводникового устройства.

На рис. 11 представлены основные методы защиты, условно разделенные по защищаемым элементам.

Заключение

Несмотря на внедрение различных защитных механизмов в изделия микроэлектроники, разработчикам электронных устройств необходимо с особой тщательностью подходить к выбору ЭКБ и при необходимости проводить ее тестирование на предмет уязвимости к воздействиям, которые могут обеспечить доступ к анализу данных.

Список литературы

1. **Коровкина Н. М., Ильин В. А.** Анализ интегральных микросхем методом атомно-силовой микроскопии // Петербургский журнал электроники. 2006. № 3.

2. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. Лучинина В. В., Таирова Ю. М. М.: Физматлит, 2006. 552 с.

3. Courbon F., Skorobogatov S., Woods Ch. Reverse engineering Flash EEPROM memories using Scanning Electron Microscop, Computer Laboratory, University of Cambridge. Quo Vadis Labs. London, UK.

4. Гасников А. О., Ершов М. И., Трушлякова В. В. Тополого-схемотехнический анализ ПЛИС с проектной нормой 28 нм // Петербургский журнал электроники. 2017. № 2-3.

5. Скоробогатов С. П., Скоробогатов П. К. Использование сфокусированного лазерного излучения для определения состояния ячеек КМОП ОЗУ // Электроника, микрои наноэлектроника. Сб. науч. статей. М.: МИФИ, 2003. С. 37—42.

6. Лучинин В. В., Садовая И. М. Противодействие процессам реинжиниринга кристаллов интегральных схем // Петербургский журнал электроники. 2011. № 1. С. 5—16.

7. **Skorobogatov S. P**. Semi-invasive attacks: a new approach to hardware security analysis: Ph. D. dissertation: University of Cambridge, 2005.

8. Гасников А. О., Ершов М. И., Трушлякова В. В., Макаревская Е. А. Взаимодействия электронного пучка с ячейкой памяти кристалла ИМС // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19, № 2. С. 752—757.

9. Кондрашов К. К., Ершов М. И., Гасников А. О. Современное состояние диагностики микропроцессорных систем по нетрадиционным побочным каналам // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2016. Вып. № 3. С. 3—9. **A. O. Gasnikov**, Ph. D., Senior Researcher, alex25_1981@mail.ru, **M. I. Ershov**, Postgraduate, Engineer, ershov_michael@mail.ru, **V. V. Luchinin**, Dc. Sci., Chair of the Department of Nano- and Microelectronics, **V. V. Trushljakova**, Ph. D., Researcher,

Saint-Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, 197022, Russian Federation

Corresponding author:

Ershov Michael I., Postgraduate, Engineer, Saint-Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, 197022, Russian Federation, e-mail: ershov_michael@mail.ru

Information Vulnerability of Electronic Components

Received on January 9, 2019 Accepted on January 18, 2019

The paper discusses in detail the problem of information security of the electronic components. It identifies the main criteria that developers and consumers should pay attention to in order to protect potentially defenseless elements of the system. The first part is devoted to an overview of the main methods of unauthorized access to various types of memory of microcontroller systems. The use of atomic force and electron probe methods for controlling the electric potential of solid devices is described. To provide access to masked memory, methods using an infrared microscope and layer-by-layer removal of switching and insulating layers are used. The logical state of the RAM cells is determined by the action of focused laser radiation on the topology of the memory array.

The following are the results of research on the restoration of topological, circuit design, structural and technological features of the IC. The third part describes the method of contacting electrical probes to internal IC buses, as well as methods for bypassing hardware memory protection systems.

A special place in the paper is devoted to the still little known methods of analyzing through side channels. We consider the passive and active analysis of power consumption and response time. In conclusion, the author draws attention to the problem of over data transmission channels. The scheme of the existing methods of protection of the IC chip is presented.

Keywords: memory element, semi-invasive attacks, reverse engineering, probe analysis, side-channel diagnostics

For citation: **Gasnikov A. O., Ershov M. I., Luchinin V. V., Trushljakova V. V.** Information Vulnerability of Electronic Components, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 120–128.

DOI: 10.17587/nmst.21.120-128

Introduction

Information security (GOST P 50922 Standard) is a state of security of information, which ensures its confidentiality, integrity and accessibility.

The methods for information processing, transfer and storage cannot prevent the threats connected with possible unauthorized access and use of the data addressed or belonging to the users. Therefore, provision of information security is one of the key directions in the sphere of information technologies.

When we talk about information security of the electronic components (within the framework of given article the concepts of the electronic components, integrated circuits (IC), semi-conductor devices and microelectronic products are identical) it is necessary to consider also a number of the features inherent to both electronic components itself, and to the process of its use:

- Availability of the hardware and software parts;
- Data transmission to the other components of the electronic system;
- Spreading of counterfeit electronic components;
- Use of the "entrusted" electronic components, envisaging absence of "the undocumented" hardware and software modules on a crystal of the integrated circuit.

Proceeding from the above, the information security of the electronic components, on one hand, implies protec-

tion of the objects of the intellectual property of the topology and content of the memory elements of the integrated circuits, and also of the channel for the data transmission from an unauthorized access, and on the other hand, the users of electronic components get protection from the unlicensed electronic products and presence of the undocumented modules in them.

The question of the information security of the electronic components is topical for:

- *The developers of the electronic components* for protection of its hardware and software parts against infringement of the intellectual property rights;
- The developers of the electronic devices (consumers of the electronic components) for protection of the licensed and "entrusted" products of microelectronics, and of the software of the devices against infringement of the intellectual property rights;
- *Consumers of the electronic devices* for protection of data against an unauthorized access.

The aim of the given work is a system analysis of the problems of the information security of the electronic components from the point of view of its vulnerability.

The most advanced products of microelectronics, which employ almost all the technological novelties, are the microcontroller systems. Fig. 1 presents the basic elements of such a system and points to its potentially vulnerable nodes. Below we will consider in more detail the most vulnerable elements of the microcontroller systems and the methods which can influence them.

Vulnerability of the memory elements

Most of the modern microcontroller systems contain three kinds of memories:

- Program memory (Flash);
- RAM;
- Data memory (EEPROM).

In certain systems the program memory has an additional boot block.

Access to the data recorded in the memory cells, which were realized by the technology with a floating gate (EEPROM, FLASH), can be obtained by means of the atomic-force and electron-probe methods of control of the electric potential of the surface of a solid body.

The first method is based on a possibility of recording of a mechanical response of a probe under the influence of the electrostatic force depending on the local difference of the potential between the probe and the surface, the density of the surface charges and capacity (fig. 2) [1].

Measurement of the surface potential with the use of the electron-probe methods is based on variation of the current of the secondary electrons in the target — collector system of the scanning electronic microscope caused by a variation of the potential difference between them (fig. 3).

In a regular operating mode reception of the time characteristics of the electric potential is possible at the switching frequencies not exceeding 10 MHz, due to inertia of the recording system and small signal/noise ratio.

For the high-frequency measurements the stroboscopic mode is applied, allowing us to take measurements in the nanosecond and picosecond ranges due to repetition of the measurements with averaging of the received values. The principle of the stroboscopic measurements is based on interruption of an electronic beam during the set moments of time, which makes it possible to narrow the passband of the system and to increase the signal/noise ratio (fig. 4) [2].

The memory of the boot block is often realized by means of the mask technology. In order to provide a data access, it is necessary to ensure a level-by-level removal of the switching-insulating layers with the subsequent recognition of the images corresponding to the coding of the information bits. Fig. 5 presents coding carried out due to presence of interlaminar connection between the 10th and the 11th layers of metallization [3].

An alternative way to get access to the data of the mask memory is the use of an infrared microscope. Within this range the silicon is transparent and, accordingly, this provides an opportunity to analyze the topologicalcircuit features of a crystal from the reverse side.

Fig. 6 presents the topology of the crystal taken from the optical and infrared microscopes.

The state of the RAM cells can be defined by the influence of the focused laser radiation on the topology of the memory array (fig. 7). There is an appreciable difference in the values of the photoresponse of the open and closed inverters of the RAM cells [4].

Integrity of the data is ensured by the use of various mechanisms: enciphering, hashing, electronic digital signature, etc. In the microcontroller systems usually simpler mechanisms are used, such as the parity bit or the error correction memory (ECC).

When the first mechanism is used, every seven bits of information are supplemented by a bit intended for checking of the total parity of the binary number. The second mechanism, besides indication about an infringement of the data integrity, can correct the erroneous values of an individual bit in one machine word.

Vulnerability of topology of IC crystal

A topological analysis of the crystals by means of "reverse engineering" is applied for definition of the topological-circuit and design-technological features of IC. As a result of the analysis it is possible to establish the functional purpose of a circuit, its architecture and algorithm of operation, and also to define the chemical composition, geometry and the electrophysical parameters of areas of IC crystal, to restore the circuit solutions of separate functional elements and units, and to define their static and dynamic characteristics (fig. 8) [5].

Vulnerability of the system bus

Connection to the internal buses on IC crystal by means of electric probes allows us to get access to the information and address data, and also to analyze the mechanisms of their coding and enciphering.

For this purpose by means of the topological analysis it is necessary to identify interesting switching lines on a crystal, to define a site of the circuit and metallization layer, where a contact with it is possible. Then, with by means of a strongly focused ion beam an etching of a "window" is done in the dielectric layer and the ionstimulated deposition of a conducting material is implemented for formation of a contact to the bus and platforms for the probe analysis (fig. 9).

Vulnerability of the memory protection systems

A bypass of the memory protection systems embedded in IC crystal allows us to get access to the data analysis. This is realised on the basis of the data of a topological analysis by means of a precision modification of the topology fragments or the state of the memory cells responsible for the protective functions [6, 7].

Vulnerability of IC via the side channels

The influences via the side channels can be passive or active. The passive influence, which does not require a direct interaction with electronic components, can be formulated as a set of methods and technologies for extraction of information from the experimentally measured characteristics of a working IC. Among them are time for performance of operations, energy consumption, electromagnetic radiation, temperature of the case and thermal radiation, acoustic noises and mechanical fluctuations. Below we present several examples of the passive influences.

- Analysis of the energy consumption. When addressing to ROM during reading of a logic "1", a memory cell consumes more current, than during reading of a logic "0". Analyzing an oscillogram of the energy consumption during addressing of the microcontroller systems to the memory elements, it is possible to draw a conclusion concerning the contents of the memory units or the logical operations made at the present moment [8].
- *Analysis of the response time*. Measurement of the time between a data input and a response allows us to draw conclusions about the operation algorithm of a microcontroller system.

Active influence is focused on the external switching lines of an investigated device. Below we present some examples of the active influence.

- *Failure of a clock signal,* which is used for hindering of operation of the internal program. In particular, it is possible to artificially increase or reduce the number of cycles of this or that operation, which can lead to a failure of the whole program or of a certain part of it.
- *Failure of the supply voltage* can shift the threshold level of the transistors. As a result, some triggers will read the input signal in different times. Usually this is caused by an increase or fall of the supply voltage for a short interval of time (usually from one up to 10 cycles).

Vulnerability of the data transmission channel

Within an electronic device the IC exchange a huge quantity of data among themselves via various channels. An example of such interaction is "systems in the case" which are a combination of various electronic components, carrying out different functions, in one module. Fig. 10 presents the "system in case" consisting of the microcontroller connected to the external module of nonvolatile memory by means of I^2C interface.

At that, if the microcontroller has protection against an unauthorized access, the module of the external memory does not possess such a function and the data stored in it can be read by means of any standard programmer. A big number of vulnerable elements on IC crystal and also methods of influence on them demand from developers of the electronic components a solution to sometimes mutually exclusive problems: on one hand, this is an increase of the speed, reduction of the energy consumption and overall dimensions of the device, and on the other hand, it is necessity to introduce additional protective mechanisms leading to reduction of the useful area of a crystal and memory volume, complication of the protocols of interaction between the structural units, and also to higher manufacturing costs of the semiconductor devices.

Fig. 11 presents the basic protection methods, which are conditionally divided by the protected elements.

Conclusion

Despite introduction of various protective mechanisms in the products of microelectronics, the developers of the electronic devices should be very careful in selection of the electronic components, and, if necessary, test it for vulnerability to the influences, which can provide access to the data analysis.

References

1. Korovkina N. M., Il'in V. A. Analiz integral'nyh mikroshem metodom atomno-silovoj mikroskopii, *Peterbuzhskij zhurnal jelektroniki*, 2006, no. 3 (in Russian).

2. Luchinin V. V., Tairov Ju. M. Nanotehnologija: fizika, processy, diagnostika, pribory, Moscow, FIZMATLIT, 2006, 552 p. (in Russian).

3. Courbon F., Skorobogatov S., Woods C. Reverse engineering flash eeprom memories using scanning electron microscopy, *International Conference on Smart Card Research and Advanced Applications, Springer, Cham*, 2016, pp. 57–72.

4. Gasnikov A. O., Ershov M. I., Trushljakova V. V. Topologo-shemotehnicheskij analiz PLIS s proektnoj normoj 28 nm, *Peterburgskij zhurnal jelektroniki*, 2017, no. 2–3 (in Russian).

5. Skorobogatov S. P., Skorobogatov P. K. Ispol'zovanie sfokusirovannogo lazernogo izluchenija dlja opredelenija sostojanija jacheek KMOP OZU, *Jelektronika, mikro- i nanojelektronika, Sb. nauchnyh statej,* Moscow, MIFI, 2003, pp. 37–42 (in Russian).

6. Luchinin V. V., Sadovaja I. M. Protivodejstvie processam reinzhiniringa kristallov integral'nyh shem, *Peterburgskij zhurnal jelektroniki*, 2011, no. 1, pp. 5–16 (in Russian).

7. Skorobogatov S. P. Semi-invasive attacks: a new approach to hardware security analysis: Dis. — *Ph. D. dissertation: University of Cambridge*, 2005.

8. Gasnikov A. O., Ershov M. I., Trushljakova V. V., Makarevskaja E. A. Analiz vzaimodejstvija jelektronnogo puchka s jachejkoj pamjati kristalla IMS, *SPbGJeTU "LJeTI", Mikrosistemnaja tehnika*, 2017 (in Russian).

9. Kondrashov K. K., Ershov M. I., Gasnikov A. O. Sovremennoe sostojanie diagnostiki mikroprocessornyh sistem po netradicionnym pobochnym kanalam, *Izvestija SPbGJeTU "LJeTI"*, 2016, issue 3, pp. 3–9 (in Russian).

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.

Технический редактор 1. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.12.2018. Подписано в печать 06.02.2019. Формат 60×88 1/8. Заказ МС219. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

128 -

ПРЕДСТАВЛЯЕМ КНИГУ

ГИБКАЯ ГИБРИДНАЯ НАНОЭНЕРГЕТИКА

Рекуперация энергии из окружающей среды



Рассмотрены современное состояние и перспективы развития высокотехнологичного направления «Рекуперация энергии из окружающей среды», ориентированного на энергообеспечение миниатюрных автономных радиоэлектронных, информационных и биомедицинских систем.

Представлены перспективные научно-инженерные решения сверхминиатюрных устройств для генерации и хранения электроэнергии, включая гибкие солнечные элементы, пьезо-, трибо- и термогенераторы, рекуператоры энергии из радиоэфира (ректенны), литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы, а также гибридные интегрированные энергообеспечивающие устройства на их основе.

Особое внимание уделено материаловедческому базису и технологическим решениям гибких, эластичных и конформных конструкций, обеспечивающих простоту интеграции в различные объекты

Издание является мультидисциплинарным и предназначено для инженеров, научных работников, преподавателей, студентов и аспирантов, специализирующихся в области электроники, фотоники, микро- и наноэнергетики и биомедицины. Оно также будет интересно широкому кругу специалистов, ориентированных на создание и применение современных миниатюрных автономных систем энергообеспечения.





ПРЕДСТАВЛЯЕМ КНИГУ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ ОДЕЖДА

Конформная наносенсорика биопараметров

Представлено современное состояние и перспективы развития высокотехнологичных конформных микро- и наносенсоров, предназначенных для мониторинга биопараметров и тактильного мониторинга в составе интеллектуальной одежды. Системно изложены современные решения мультисенсорных платформ, которые можно использовать как имплантируемые, эпидермальные или носимые элементы интеллектуальной одежды.

Издание предназначено для широкого круга читателей, в том числе инженеров, научных работников и преподавателей, специализирующихся в области микро- и наноэлектроники и нано- и микросистемной техники.

