

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 5(154) ♦ 2013

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

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

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В.
Асеев А. Л.
Волчихин В. И.
Гапонов С. В.
Захаревич В. Г.
Каляев И. А.
Квардаков В. В.
Климов Д. М.
Ковальчук М. В.
Нарайкин О. С.
Никитов С. А.
Рыжий В. И. (Япония)
Сауров А. Н.
Серебряников С. В.
Сигов А. С.
Стриханов М. Н.
Чаплыгин Ю. А.
Шахнов В. А.
Шевченко В. Я.

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. (Республика Беларусь)
Андреевский Р. А.
Антонов Б. И.
Арсентьева И. П.
Астахов М. В.
Быков В. А.
Горнев Е. С.
Градецкий В. Г.
Гурович Б. А.
Кальнов В. А.
Карякин А. А.
Колобов Ю. Р.
Кузин А. Ю.
Мокров Е.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянц К. О.
Петрунин В. Ф.
Пожела К. (Литва)
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тимошенков С. П.
Тодуа П. А.
Шубарев В. А.
Шур М. (США)

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

Издается с 1999 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Глухова О. Е., Колесникова А. С. Эмиссионные свойства бамбукоподобных нанотрубок, допированных калием 2
- Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Исследование влияния давления на кристаллизацию и изменение наноструктуры алюминия 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Латохин Д. В., Коновалов А. В., Воронков Э. Н. Оценка параметров барьеров в нанокристаллических полупроводниковых пленках 8
- Челпанов И. Б., Кочетков А. В. Системно-ориентированная обработка результатов испытаний микроэлектронномеханических датчиков скоростей и ускорений 11

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Воронин О. Г., Конищева Е. В., Зорин Н. А., Федотенков Ф. А., Карякина Е. Е., Карпачева Г. П., Орлов А. В., Киселева С. Г., Карякин А. А. Дизайн электродной поверхности с использованием соединений, содержащих аналоги субстратов гидрогеназы, для создания высокоактивных топливных биоэлектродокатализаторов 15
- Юзеева Н. А. Подвижность электронов в структурах с квантовой ямой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ на подложке InP 19

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Аверин И. А., Пронин И. А., Карманов А. А. Исследование газочувствительности сенсоров на основе наноструктурированных композиционных материалов $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$ 23
- Мухуров Н. И. Электростатический микроактюатор с расширенными функциональными возможностями 27
- Калинин В. А., Пинаев В. В., Макарова А. В., Захаров А. В. Фоторезисты для встречно-штыревых преобразователей систем радиочастотной идентификации на основе акустоэлектронных элементов на поверхностных акустических волнах 30
- Даниличев С. А., Лебедев С. В., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. Пьезоэлектрический датчик магнитного поля на основе камертона с биморфными элементами 33
- Бузановский В. А. Анализ конструкционных и метрологических характеристик газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров 36
- Новиков С. Г., Гуринов Н. Т., Беринцев А. В., Родионов В. А., Штанько А. А. Активный координатно-чувствительный фотоприемник с комбинированным фотоэффектом 42

БИОЭЛЕКТРОНИКА

- Абрамов И. И. Мозг — объект органической гибридной наноэлектроники, или взгляд со стороны. Часть III. 45
- Contents 55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайте журнала (<http://novtex.ru/nmst/>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 по 2011 г. в разделе "АРХИВ".

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493);
по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)
в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва, Строминский пер., д. 4
e-mail: nmst@novtex.ru

УДК 544.032.76

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, проф.,
А. С. Колесникова, аспирант, ФГБОУ ВПО
"Саратовский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского",
e-mail: GlukhovaOE@info.sgu.ru

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА БАМБУКОПОДОБНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ КАЛИЕМ

Поступила в редакцию 11.09.2012

Впервые была исследована эмиссионная способность протяженных углеродных бамбукоподобных нанотрубок наименьшего диаметра. Расчет эмиссионных характеристик бамбукоподобных нанотрубок выполняли с помощью квантово-химического метода сильной связи. Показано, что протяженные бамбукоподобные нанотрубки с расстоянием между перемычками 2,811 нм имеют улучшенные эмиссионные свойства по сравнению с полыми нанотрубками. Установлено, что эмиссионные свойства протяженных бамбукоподобных нанотрубок улучшаются при легировании их атомами калия с концентрацией 0,59 % и выше. Работа выхода бамбукоподобной нанотрубки с добавлением атома калия уменьшилась на 0,178 эВ.

Ключевые слова: бамбукоподобные нанотрубки, атомы калия, потенциал ионизации, нанозмиттеры, эмиссионная способность, работа выхода

Введение

Получение высоких эмиссионных токов при малых напряжениях является ключевой проблемой эмиссионной электроники. Углеродные нанотрубки (УНТ) уже более десяти лет используют как автоэммиттеры в электронных микро- и макроустройствах [1–8]. По теоретическим расчетам [9], полученным с помощью первопринципного метода, полые протяженные нанотрубки с диаметром более 2 нм имеют работу выхода ~4,5 эВ, по экспериментальным данным — 4,8 эВ [10]. В настоящее время ведутся исследования в направлении снижения работы выхода углеродных тубулярных структур. Установлено, что допирование атомами щелочных металлов нанотрубок способствует увеличению эмиссионного тока нанотрубной пленки и смещению их вольт-амперной характеристики в сторону меньших напряжений [11–14]. При допировании УНТ (10,10) атомами калия с 10 %-ной концен-

трацией работа выхода уменьшается на ~1 эВ [11]. В работе [12] экспериментально показано, что нанесение атомов цезия на слой с одностенными углеродными нанотрубками, предварительно покрытыми атомами калия, не только резко увеличивает эмиссионный ток, но и существенно меняет форму вольт-амперной характеристики автоэлектронной эмиссии — характеристика становится нелинейной в координатах Фаулера—Нордгейма. В работе [13] показано, что минимальное значение работы выхода нанотрубки (9,0) достигается при 5,56 %-ном содержании атомов калия, а для нанотрубки (5,5) минимальное значение работы выхода составляет 1,95 эВ при 6,25 %-ном содержании атомов калия.

Надо также отметить, что снижению работы выхода УНТ способствует и усложнение формы. Например, установлено, что плотность тока эмиссии с углеродных бамбукоподобных нанотрубок (УБНТ) диаметром 50...100 нм, даже без атомов щелочных металлов, достигает насыщения (10^{-4} А/см²) уже при напряженности электрического поля 4 В/мм [14].

Цель данной работы — теоретическое исследование эмиссионных свойств бамбукоподобных нанотрубок, допированных атомами калия, с помощью оригинального модифицированного квантово-химического метода сильной связи, позволяющего учитывать ионное взаимодействие между атомами калия и углерода. Рассмотрены УБНТ диаметром 2,024 нм, стабильность которых доказана в работе [15]. Нахождение равновесного состояния структуры осуществлялось с помощью эмпирического метода AMBER [16], а расчет электронной структуры проводили указанным квантовым методом.

Новая параметризация метода сильной связи для калийсодержащих углеродных наноструктур

Способ формирования гамильтониана (построение в реальном пространстве, в базисе *s*- и *p*-орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода) позволяет рассчитывать метрические характеристики каркаса и электронные уровни при различных локальных изменениях в структуре молекулы.

Полная энергия системы будет [17]

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep}, \quad (1)$$

где E_{bond} — энергия занятых электронных состояний с учетом спина; E_{rep} — энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода.

Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле

$$E_{bond} = 2 \sum_n \varepsilon_n, \quad (2)$$

где ε_n — энергия занятого электронного состояния; n — число занятых состояний. Совокупность всех (свободных и занятых) состояний составляет электронный спектр, который рассчитывается в результате диагонализации гамильтониана, построенного в одноэлектронном приближении. Недиагональные матричные элементы гамильтониана рассчитывают следующим образом:

$$V_{ij\alpha}(r) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (3)$$

где r — расстояние между атомами; i, j — орбитальные моменты волновых функций; α — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Параметры p_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), равновесные интегралы перекрытия $V_{sss}^0, V_{sps}^0, V_{pps}^0, V_{ppp}^0$ (7, 8) и атомные термы $\varepsilon_s, \varepsilon_p$ для углеродных структур представлены в работе [17].

Феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, представляется суммой парных потенциалов

$$E_{rep} = \sum_{i < j} V_{rep}(r_i - r_j), \quad (4)$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов; r_i, r_j — декартовы координаты; V_{rep} — определяется выражением

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}. \quad (5)$$

Для расчета электронной структуры и энергии калийсодержащих углеродных наноструктур осуществлена новая параметризация метода. Известно, что на внешнем электронном слое атома калия находится только один s -электрон, способный образовывать только σ -связь, поэтому при построении гамильтониана будет применяться только атомный терм ε_s . Таким образом, в рамках применяемой схемы формирования гамильтониана модификации подлежат коэффициенты $V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0$, параметры p_n и атомный терм ε_s . Критерием истинности проводимой параметризации выступали межъядерные расстояния К—С, значения которых лежат в пределах 2,98...3,14 Å (0,298...0,314 нм) [18—20]. Поскольку связь К—С ионная, то схема соединения атома калия с атомной сеткой УНТ выглядит так, как показано на рис. 1. Атом калия расположен приблизительно над центром шестиугольника. Положение атома калия по отношению к атомам УНТ

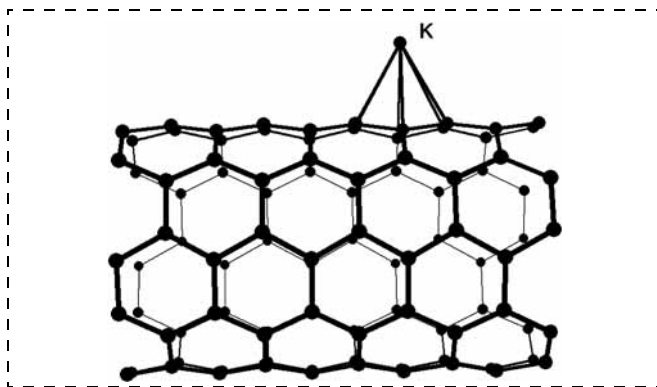


Рис. 1. Углеродная нанотрубка с атомом калия

характеризуется шестью межъядерными расстояниями, значения которых варьируются в пределах нескольких сотых электрон-вольта. Еще одним критерием правильной параметризации выступала картина распределения плотности электронного заряда между атомами калия и углерода. Известно, что связь между атомами калия и углерода не химическая, а ионная, и электронный заряд частично перетекает от атома калия к атому углерода.

Перечисленные характеристические параметры, позволяющие моделировать связь К—С, были найдены как решение минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min \max S(A), \text{ где } S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_i - r_i^0|. \quad (6)$$

Здесь $\{r_i\}$ — множество длин связей К—С; $\{r_i^0\}$ —

множество известных (расчетных или экспериментальных) значений длин связей; $A = (p_1, p_2, p_3, p_4,$

$p_5, p_6, \varepsilon_s, V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0)$ — вектор варьируемых параметров. Задачу решали методами параметрической оптимизации с построением на каждом шаге поверхности целевой функции с тем, чтобы найти минимум. Множество $\{r_i\}$ находили минимизацией полной энергии (1) системы по координатам. В процессе параметризации для каждого значения оптимизируемого параметра рассчитывали энергию структуры в основном состоянии, вычисляли длину связи С—К и сравнивали с теоретическим значением. Результаты параметризации представлены в табл. 1.

Апробацией полученных энергетических параметров соединений типа С—К является совпадение рассчитанных нами значений расстояний калий-углерод с альтернативными расчетами 2,98...3,14 Å [18, 19]. Также нами показано, что у трубки (5,5) с одним присоединенным атомом наблюдается перераспределение электронного заряда: на атоме калия заряд уменьшается от 1e до 0,65e. Это полностью совпадает с результатами работы [20], где заряд на атоме калия составил 0,63e.

Значения параметров для взаимодействия углерода—калия

ε_s , эВ	$V_{ss\sigma}^0$, эВ	$V_{sp\sigma}^0$, эВ	p_1	p_2 , нм	p_3 , нм	p_4	p_5 , эВ	p_6
-5,3	-4,344	3,969	2,37	1,7	1,48	22	10,92	4,455

Исследование эмиссионной способности протяженных бамбукоподобных нанотрубок

Эмиссионная способность УБНТ нами изучалась на примере модели стабильной УБНТ наименьшего диаметра, которая была представлена в работе [15]. Это трубка диаметром 2,024 нм. Для моделирования протяженной нанотрубки была создана расширенная элементарная ячейка, содержащая одну перемычку. Сначала проводился процесс оптимизации атомного каркаса указанной короткой трубки (в данной работе была взята трубка длиной 14,58 нм), содержащей перемычки, путем минимизации полной энергии (1) по координатам всех атомов. Затем из центральной части трубки выделяли фрагмент с одной перемычкой, чтобы краевые эффекты не влияли на ячейку, из которой будет моделироваться протяженная нанотрубка. Далее задавали вектор трансляции [21]. Нами были рассмотрены четыре ячейки разной длины 2,071, 2,317, 2,564 и 2,811 нм. Удлинение ячейки означает увеличение расстояния между перемычками.

Для каждой модели УБНТ был рассчитан электронный спектр, по которому был определен потенциал ионизации. Как известно, потенциал ионизации определяет работу выхода, поэтому, чем он меньше, тем меньше будет и работа выхода (то есть лучше эмиссионная способность). Согласно теореме Купманса [22] потенциал ионизации (IP) рассчитывался, как разность между энергией электрона в вакууме E_{vac} (нулевым уровнем) и энергией высшего занятого электронного уровня (НОМО-уровня):

$$IP = E_{vac} - E_{НОМО}. \quad (7)$$

В работе [23] показано, что для численной оценки работы выхода необходимо знать значение потенциала ионизации и значение сродства к электрону. В рамках квантово-химического метода, описанного выше, рассчитать сродство к электрону с удовлетворительной точностью невозможно, поэтому будем оценивать работу выхода только по значению потенциала ионизации, как описано в работе [24]. Работу выхода УНТ находим по формуле

$$\varphi_{tube} = \varphi_{graph} + (IP_{tube} - IP_{graph}), \quad (8)$$

где IP_{graph} — потенциал ионизации графена; IP_{tube} — потенциал ионизации данной УНТ. IP_{tube} равна 6,5 эВ, а φ_{graph} — работа выхода графита, равная 4,8 эВ [10]. По этой формуле работа выхода УНТ диаметром 2,024 нм равна 4,5 эВ, что полностью согласуется с данными работы [8].

Таблица 2

Энергетические параметры УБНТ с различным шагом перемычки

Шаг перемычки, нм	Потенциал ионизации, эВ	Энергетическая щель, эВ
2,071	6,436	0,593
2,317	6,349	0,508
2,564	6,348	0,519
2,811	6,065	0,019

В табл. 2 представлены результаты вычисления потенциала ионизации и энергетической щели электронного спектра бамбукоподобных нанотрубок с различным шагом перемычки. Установлено, что УБНТ с шагом перемычки 2,811 нм превосходят по эмиссионной способности обычные нанотрубки, потенциал ионизации которых составляет 6,2 эВ. Работа выхода такой УБНТ составляет 4,28 эВ.

Исследование эмиссионной способности содержащих калий углеродных нанотрубок

В связи с описанной выше особенностью эмиссионных свойств УБНТ рассмотрим изменение потенциала ионизации бамбукоподобных нанотрубок с расстоянием между перемычками 2,811 нм при увеличении концентрации атомов калия. На рис. 2, 3 показано, что увеличение концентрации атомов калия в каждой элементарной ячейке длиной 2,811 нм в итоге приводит к уменьшению значения потенциала ионизации на 0,2 эВ. Работа выхода УБНТ с добавлением одного атома калия составляла 4,132 эВ. Увеличение концентрации атомов калия

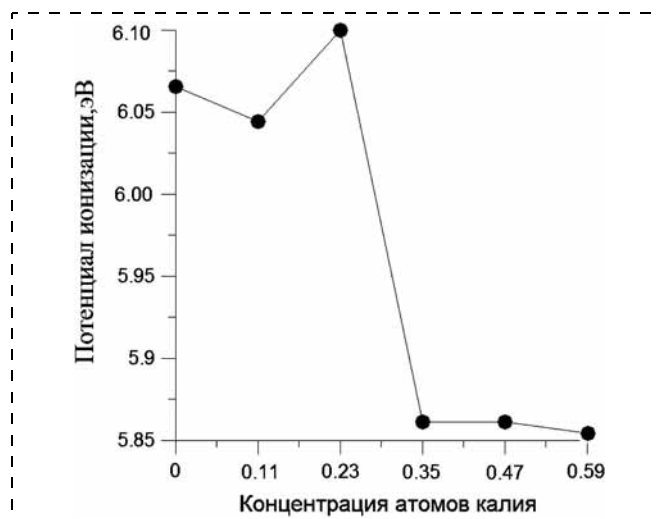


Рис. 2. Зависимость потенциала ионизации от концентрации атомов калия на повторяющейся ячейке

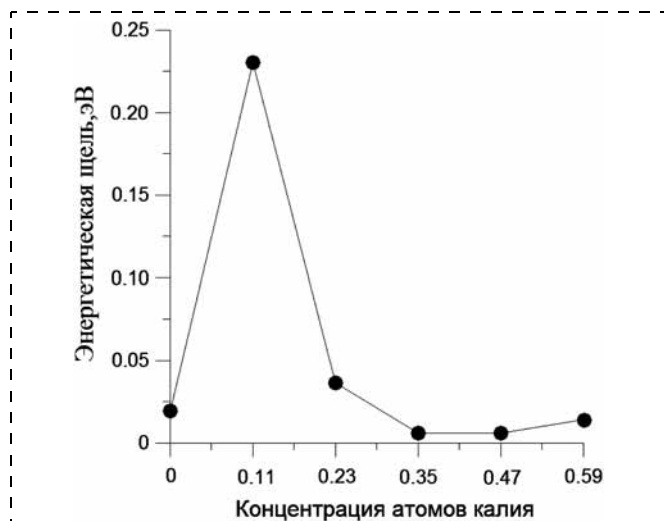


Рис. 3. Зависимость энергетической щели от концентрации атомов калия на повторяющейся ячейке

проводили в области перемычки. Следовательно, можно предположить, что с помощью атомов калия можно управлять эмиссионными свойствами УБНТ.

Заключение

Разработана математическая модель протяженной углеродной бамбукоподобной нанотрубки. С помощью квантово-химических расчетов установлено, что потенциал ионизации протяженных бамбукоподобных нанотрубок диаметром 2,024 нм с расстоянием между перемычками 2,811 нм уменьшился на 0,1 эВ по сравнению с полыми протяженными нанотрубками. В рамках метода сильной связи моделировали процесс адсорбции атомов калия на поверхности протяженной бамбукоподобной нанотрубки. Выявлено, что адсорбция атомов калия концентрацией 0,59 % в каждой элементарной ячейке бамбукоподобной протяженной нанотрубки приводит к уменьшению значения потенциала ионизации на 0,2 эВ. Работа выхода бамбукоподобной нанотрубки составила 4,28 эВ, а при добавлении атома калия уменьшилась на 0,142 эВ. Следовательно, можно заключить, что путем адсорбции атомов калия можно управлять эмиссионными свойствами протяженных бамбукоподобных нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-02-00807) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы, XLI очередь, мероприятие 1.2.1, технические науки, номер заявки в информационной компьютеризированной системе "2012-1.2.1-12-000-2013-064".

Список литературы

1. Bonard J. M., Salvétat J. P., Stöckli T., Forro L., Châtelain A. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. P. 245—254.

2. Cheng Y., Zhou O. Electron field emission from carbon nanotubes // C R. Physique. 2003. Vol. 4. P. 1021—1033.
3. Lysenkov D., Abbas H., Müllera G., Engstler J. et al. Electron field emission from carbon nanotubes on porous alumina // J. Vac. Sci. Technol. B. 2005. Vol. 23. P. 809—813.
4. Kuznetsov A. A., Lee S. B., Zhang M., Baughman R. H. et al. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 41—46.
5. Kariyawasam T. Field Emission of Carbon Nanotubes // URL: http://www.phys.lsu.edu/~jarrell/COURSES/ELECTRODYNAMICS/Student_Projects/t_haranga/review.pdf
6. Ulmen B., Kayastha V. K., DeConinck A., Wang J. et al. Stability of field emission current from various types of carbon nanotube films // Diamond & Related Materials. 2006. Vol. 15. P. 212—216.
7. Ильичев Э. А., Инкин В. Н., Мигунов Д. М., Петрухин Г. Н. и др. Каталитический рост наноструктур из углеродосодержащих подложек: свойства и модельные представления // Письма в ЖТФ. 2010. Том 36. Вып. 4. С. 48—53.
8. Su W. S., Leung T. C., Chan C. T. Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 235413-1—235413-8.
9. Suzukia S., Bower C., Watanabe Y., Zhou O. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 4007—4009.
10. Zhao J., Han J., Lu J. P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 193401-1—193401-4.
11. Мусатов А. Л., Израэльянц К. Р., Чиркова Е. Г., Кристинин А. В. Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, Вып. 7. С. 1428—1432.
12. Xu S. F., Yuan G., Li C., Jia Z. J., Mimura H. Work functions of capped (5, 5) and (9, 0) single-walled carbon nanotubes adsorbed with alkali-metal atoms // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 233111-1—233111-3.
13. Cai T., Zhang A., Feng Y. P., Zhang C., Teoh H. F. et al. Strain effects on work functions of pristine and potassium-decorated carbon nanotubes // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. P. 224701-1—224701-5.
14. Katar S. L., Gonzalez-Berrios A., Jesus J. D. et al. Direct Deposition of Bamboo-Like Carbon Nanotubes on Copper Substrates by Sulfur-Assisted HFCVD // J. Nanomaterials. 2008. Vol. 515890. P. 1—7.
15. Глухова О. Е., Колесникова А. С. Стабильность бамбукоподобных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 2. С. 2—6.
16. Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I. et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179—5197.
17. Глухова О. Е., Жбанов А. И. Равновесное состояние нанокластеров C₆₀, C₇₀, C₇₂ и локальные дефекты молекулярного остова // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, Вып. 1. С. 189—196.
18. Lu J., Nagase S., Zhang S., Peng L. Energetic, geometric, and electronic evolutions of K-doped single-wall carbon nanotube ropes with K intercalation concentration // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 205304-1—205304-4.
19. Jo C., Kim C., Lee Y. H. Electronic properties of K-doped single-wall carbon nanotube bundles // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 035420-1—035420-5.
20. Cai T., Zhang A., Feng Y. P. et al. Strain effects on work functions of pristine and potassium-decorated carbon nanotubes // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 224701-1—224701-5.
21. Kosevich A. M. The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. P. 345.
22. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир. 1979. 504 с.
23. Buonocore F., Trani F., Nino D. et al. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. N 13. P. 137403-1—137403-4.
24. Глухова О. Е. Теоретический анализ строения и физических свойств углеродных нанокластеров с позиций разработки на их основе наноструктур различного назначения. // Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. 2009. Саратов. 512 с.

В. Ф. Коростелев, д-р техн. наук, проф., зав. каф.,
Владимирский государственный университет,
e-mail: giess300@mail.ru,
Л. П. Хромова, канд. техн. наук, президент,
НПЦ "ИНОР", г. Королев, МО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ИЗМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ

Поступила в редакцию 12.10.2012

Рассмотрены кристаллогеометрические, термодинамические и наноструктурные аспекты теории кристаллизации.

Установлено, что повышение давления, накладываемого на расплав, от 400 до 500 МПа, обеспечивает снижение плотности дислокаций благодаря формированию нанокристаллов с размерами 12...40 нм с практически бездефектной структурой.

Приводятся данные об изменении предела текучести и модуля Юнга.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, строение границ зерен, модель кристаллизации, межатомные связи и взаимодействия, формирование структуры из нанокристаллов

Положительное влияние давления на изменение свойств алюминиевых сплавов рассмотрено в работах [1, 2]. Однако до настоящего времени недостаточно изученными остаются вопросы, связанные с повышением эффективности межатомных связей, во многом определяющих прочность и упругие свойства.

В качестве основы для представления результатов исследований принята гипотеза о том, что для образования в единице объема большего числа межатомных связей необходимо компактировать такие микрообъемы (кластеры), в которых отношение поверхностно расположенных атомов к общему числу атомов наибольшее из возможных вариантов.

В представленной работе поставлена задача исследовать поведение атомов и их ассоциаций в однокомпонентном расплаве под влиянием давления, механически сближающего их на расстояния действия упругих сил отталкивания.

Методика исследований

Алюминий марки А99 расплавляли в электрической печи сопротивления в графитовом тигле под слоем флюса и доводили до температуры $t_{\text{ж}} = t_{\text{пл}} + 200...250\text{K}$, где $t_{\text{пл}}$ — температура плавления.

Технология заливки расплава и наложения давления, а также контролируемые и управляемые параметры процесса приведены в работе [2].

Опытные слитки массой 1 кг были получены при двух уровнях максимального давления p на расплав: 400 и 500 МПа.

Обсуждение результатов

На электронномикроскопических снимках исходного алюминия, кристаллизация которого проходила без наложения давления в той же пресс-форме, наблюдается зеренная структура, содержащая дислокации, которые встраиваются в зерна. Наблюдаются также тройные стыки зерен с встроенными дислокациями. Кроме того, можно выделить небольшое число субзерен. Размеры субзерен составляют $10^{-5}...10^{-4}$ см. Зерна в структуре алюминия разориентированы друг относительно друга на несколько десятков градусов. Блоки (субзерна) повернуты по отношению друг к другу на углы от нескольких секунд до нескольких минут и образуют малоугловые границы (рис. 1).

Параллельно исследуемые образцы, которые до кристаллизации были обработаны под давлением 400 и 500 МПа, показали, что структура алюминия существенным образом изменяется.

Наложение давления 400 МПа становится причиной образования структуры, не имеющей равноосных стыков. Размер зерен уменьшается и в структуре зерна увеличивается число субзерен. Кроме того, уменьшается разориентировка зерен относительно друг друга (рис. 2).

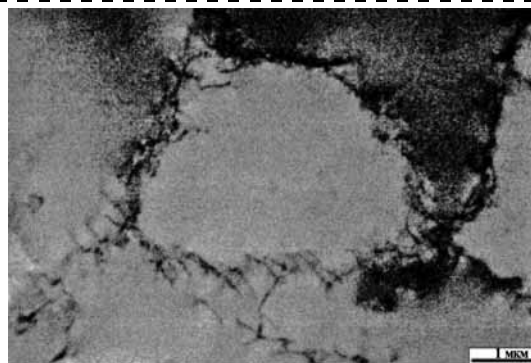


Рис. 1. Микроструктура алюминия: $p = 0$ МПа; направление [001]

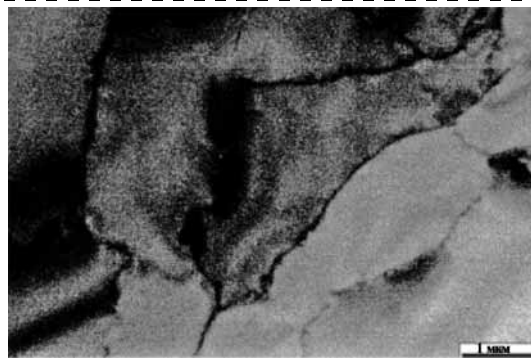


Рис. 2. Микроструктура алюминия: $p = 400$ МПа; направление [001]

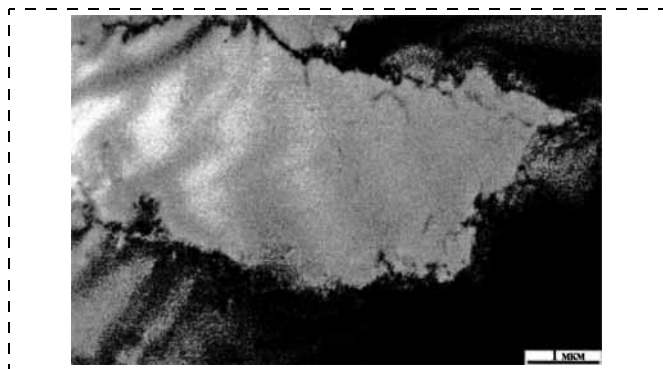


Рис. 3. Микроструктура алюминия: $p = 500$ МПа; направление [001]

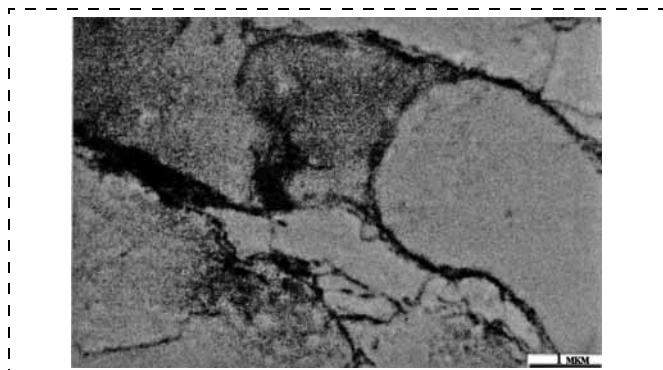


Рис. 4. Микроструктура алюминия: $p = 500$ МПа; направление [112]

Электронномикроскопические исследования фольги образцов этой группы показали, что структура состоит из гладких субзерен, границы содержат дислокации, стоящие в стенке. Наблюдаются встраивающиеся дислокации и небольшое количество нанокристаллических выделений. Границы между отдельными зернами и блоками можно рассматривать как переходную область в несколько межатомных расстояний, в которой атомы расположены менее правильно, чем в объеме.

Увеличение давления до 500 МПа на расплав приводит к образованию еще более гладких зерен (рис. 3).

Кроме того, обнаружена нанокристаллическая структура, окруженная матрицей, ориентированная в направлении [112] (рис. 4).

Объем выделившийся нанокристаллической фазы при кристаллизации под давлением 500 МПа гораздо больше, чем при давлении 400 МПа. Образующиеся нанокристаллы являются однокомпонентными и содержат только алюминий, имеющий гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку. При этом образующиеся нанокристаллы размером 12...40 нм являются бездефектными и имеют правильную форму.

Границы зерен более совершенны, их структура более упорядоченная. Вероятно увеличение давления до 500 МПа приводит к перемещению дислокаций по так называемым плоскостям скольжения (плоскостям с наиболее плотной упаковкой). Количество линейных и поверхностных дефектов в такой структуре уменьшается на 3—4 порядка. Аналогичные

Механические характеристики алюминия

№	Сплав	Способ плавки	Предел текучести, Н/м ²	Модуль Юнга, Н/м ²
1	Алюминий (А99)	Традиционный	$6 \cdot 10^7$	$6,85 \cdot 10^{10}$
2	Алюминий (А99)	Кристаллизация в условиях изостатического давления 400 МПа	$7,2 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^{10}$

закономерности формирования структуры установлены и по другим кристаллографическим направлениям.

Анализ причин образования дефектов при формировании нанокристаллических фаз необходимо проводить с учетом размерного фактора и энергии образования дефектов упаковки. При обсуждении размерного фактора вероятно можно оценить такой критический размер нанобъема, при котором количество наведенного дефекта резко падает.

Если считать, что критический размер, при котором нанокристалл является бездефектным, определяется упругими характеристиками, то следует ожидать, что наличие бездефектных нанокристаллов приведет к увеличению упругих характеристик, что подтверждается результатами измерения предела текучести и модуля Юнга. Предел текучести и упругие модули для алюминия, полученные разными способами, приведены в таблице.

Очевидно, что вероятность появления и роста дефектов упаковки зависит от энергии их образования, которая и определяет совершенство образующегося нанокристалла. Значение энергии образования дефектов упаковки для алюминия составляет 135 эрг/см^2 . Понижение значения энергии образования дефектов упаковки приведет к формированию более совершенных структур.

Известно, что в сплавах с ГЦК-решеткой уменьшение энергии дефектов упаковки достигается за счет легирующих элементов, которые повышают механические характеристики. Вправе предположить, что наложение давления на сплавы алюминия может привести к образованию еще более совершенной нанокристаллической структуры.

Модель кристаллизации

Необходимо отметить, что повышение механических свойств может быть связано с увеличением числа более эффективных межатомных связей.

Строение расплава можно рассматривать с позиции микрокристаллической теории или взять за основу "квазикристаллическую" теорию [3], можно отдать предпочтение "направленной" или "объемной" кристаллизации в поле гравитации или под давлением. При этом во всех случаях в структуре обнаруживается зерно, состоящее из более мелких субзерен. Такое возможно, когда есть зародыш или подложка, от которых формируется объем металла, имеющий относительно правильное кристаллическое строение.

Наложение давления приводит к сближению атомов, создает условия для конкурентного роста

из большего числа центров. В этом смысле влияние давления аналогично влиянию переохлаждения. Существенное отличие состоит в том, что в данном случае конструкционный материал формируется из отдельных нанокристаллических кластеров путем замыкания связей между атомами, расположенными на соприкасающихся поверхностях, при значительно меньшей концентрации вакансий, дислокаций и других дефектов кристаллического строения, которые снижают сопротивление разрушению под нагрузкой.

Выводы

1. Наложение давления уровня 400 и 500 МПа на расплавленный металл по характеру влияния на механизм кристаллизации аналогично созданию высокой степени переохлаждения; оно способствует возникновению большого числа центров кристаллизации.

2. В результате наложения давления формируется структура, не имеющая аналогов, в которой установлено наличие нанокристаллов с размером 12...40 нм с низкой концентрацией дефектов.

3. Формирование конструкционного металла в условиях наложения давления может происходить путем компактирования нанокристаллов, имеющих малоугловые границы.

4. При достигнутом уровне давления 500 МПа отмечено повышение прочности и модуля упругости, однако это повышение имеет не принципиальный характер. Более важное значение приобретает возможность формировать наноструктуру в машиностроительных деталях и заготовках массой в несколько килограммов, а не только в фольгах толщиной несколько десятых долей миллиметра, как при сверхбыстром охлаждении расплава между вращающимися валками.

5. Значительный интерес представляют дальнейшие исследования алюминия и его сплавов, направленные на изучение закономерностей формирования структуры под влиянием давления выше 500 МПа, а также на разработку таких композиций, в состав которых, благодаря наложению давления, можно ввести новые элементы, не в ущерб технологичности, и при этом обеспечить требуемое сочетание физико-химических и физико-механических свойств.

Список литературы

1. Хромова Л. П., Коростелев В. Ф., Большаков А. Е. Формирование структуры, армированной квазикристаллическими фазами, в целях улучшения физико-механических свойств сплавов В96Ц // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 9. С. 7—11.
2. Качак В. В., Коростелев В. Ф., Хромова Л. П. Нанотехнологии и упрочнение сплавов. М.: Новые технологии, 2011. 240 с.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 592 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 621.382

Д. В. Латохин¹, мл. науч. сотр.,

А. В. Коновалов¹, мл. науч. сотр.,

Э. Н. Воронков², д-р физ.-мат. наук, проф.

¹ Учреждение Российской академии наук
Институт нанотехнологий микроэлектроники
РАН, Москва, e-mail: dimonstrik@list.ru

² Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Национальный
исследовательский университет «МЭИ», Москва

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ БАРЬЕРОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ

Поступила в редакцию 16.08.2012

Сообщается о методике, с помощью которой на основе температурных зависимостей электропроводности и барьерной модели нанокристаллической полупроводниковой пленки можно выполнить оценку высоты барьеров, их концентрации и размеров кристаллитов. Применение предложенной методики расчетов к нанокристаллическим пленкам Si:H дало удовлетворительные результаты.

Ключевые слова: полупроводники, нанокристаллиты, гидрогенизированный кремний, электропроводность

Введение

Полупроводниковые нанокристаллические пленки все шире используются в разработках электронных устройств нового поколения. Разработка и совершенствование устройств этого типа будет определяться не только развитием их технологии, но и оптимизацией предлагаемых решений. Основным инструментом на пути проектирования нанoelementов являются компьютерные расчеты, адекватность которых обеспечивается адекватностью используемых моделей. Применяемые в настоящее время расчетные инструменты разработаны на моделях классических полупроводников и не пригодны для работы с материалами, имеющими неупорядоченную кристаллическую структуру. Теория электронного транспорта в нано- и микрокристаллических полупроводниках до настоящего времени находится на начальном уровне. Успешное развитие электронной теории полупроводниковых кристаллов, а затем и аморфных полупроводников создало предпосылки для обобщения и экспериментальной проверки как традиционных моделей, так и тех, которые появились сравнительно недавно.

В данной работе сделана попытка применить известные из литературы подходы [1, 2] к анализу экспериментальных результатов, полученных при измерении электрических параметров пленок с нанокристаллической структурой.

Модель и экспериментальные результаты

В задачу данной работы входило рассмотрение основных подходов, которые могут дать адекватные эксперименту результаты при расчете электрических параметров поликристаллических пленок. При этом авторы ориентировались на особенности пленок, полученных из газовой фазы, поскольку именно эта технология нашла наибольшее распространение при их получении.

На рис. 1 приведены фотографии сечения пленок гидрогенизированного нанокристаллического кремния (*nc*-Si:H).

Для описания свойств аморфного кремния, имеющего колончатую структуру, используются зонные диаграммы, учитывающие наличие как распространенных состояний, так и состояний, вызванных микро- и макродефектами [1–3]. Резонно предположить, что аналогичный подход может быть использован для построения зонных диаграмм нанокристаллических полупроводников.

На рис. 2, *a* и *б* приведены энергетические диаграммы, характеризующие нанокристаллическую пленку, в которой транспорт заряда лимитируется барьерами между кристаллитами [3]. Штрих-пунктирной линией обозначено положение уровня Ферми *F*. Диаграмма энергетических зон на рис. 2, *б* построена на основе диаграммы рис. 2, *a*, на ней цифрами 1 и 3 обозначены области, соответствующие зонам распространенных состояний, цифрой 2 обозначена область, соответствующая энергиям локализованных состояний, создаваемых дефектами и примесями; дно зоны подвижности обозначено E_c , потолок валентной зоны E_v , через E_g обозначена ширина запрещенной зоны, через E_μ — щель подвижности.

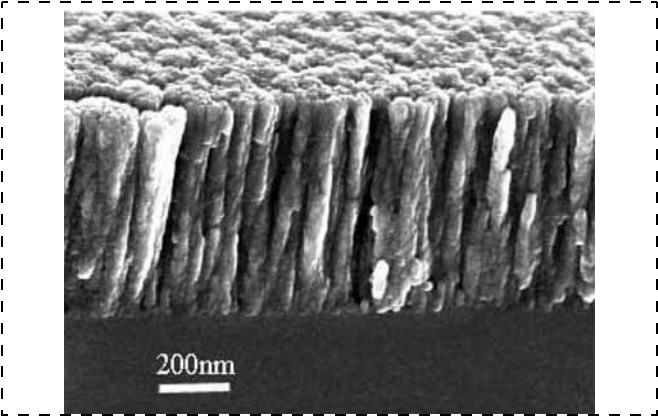


Рис. 1. Фотография сечения пленки *nc*-Si:H

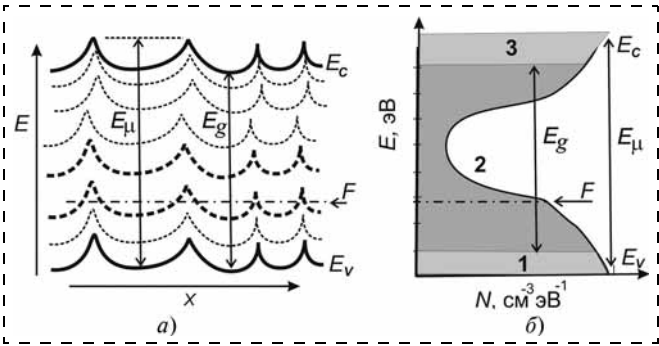


Рис. 2. Энергетическая пространственная (*a*) и зонная (*б*) диаграммы нанокристаллической пленки, в которой электронный транспорт лимитируется потенциальными барьерами на границах кристаллитов. Штрих-пунктирной линией обозначено положение уровня Ферми *F*

Особенностью построенной диаграммы по сравнению с диаграммами кристаллической пленки является то, что в ней появляются зоны (1 и 3), в которых отражена макролокализация свободных зарядов в областях, ограниченных межкусталлитными барьерами. Для того чтобы носитель попал в зону, которая распространяется на весь образец, он должен обладать энергией большей ширины энергетической зоны E_μ (аналога щели подвижности в аморфных материалах). Ширина зон 1 и 3 и плотность состояний в них зависят от размеров кристаллитов и высоты межкусталлитных барьеров.

Для определения параметров приведенной зонной диаграммы можно использовать такие же методы, что и для определения параметров аморфных материалов, а именно, измерение температурных зависимостей электропроводности, фотопроводимости, дрейфовой подвижности, эффекта поля. Иначе говоря, измерение тех параметров, которые зависят от пространственного переноса заряда, и на которые влияет наличие потенциальных барьеров и захвата носителей.

В данной работе рассмотрен метод определения высоты и концентрации пограничных барьеров, ко-

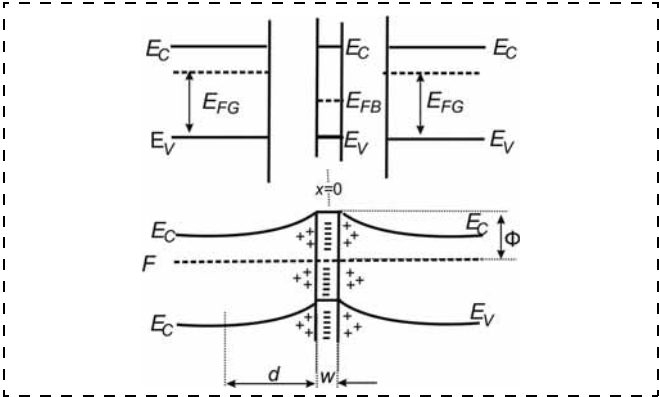


Рис. 3. Схема образования межкусталлитного барьера: энергетические диаграммы для различных областей, не взаимодействующих друг с другом (вверху) и обменивающихся зарядами (внизу). Уровень Ферми обозначен пунктирной линией, E_{FG} — уровень Ферми в нанокристалле, E_{FB} — уровень Ферми на границе раздела, Φ — высота барьера, отсчитанная от уровня Ферми, d и w — характерные ширины межкусталлитных барьеров

торый может быть использован в тех случаях, когда электронный транспорт контролируется в основном переносом заряда через границы кристаллитов. Модели, описывающие влияние межкристаллитных границ на электропроводность пленок, были развиты сравнительно давно и базируются на допущении образования потенциального барьера на межкристаллитных границах [2].

На рис. 3 показана схема образования барьеров. Рис. 3, *а* отображает энергетические диаграммы некоторой условной изолированной границы до контакта, рис. 3, *б* отображает диаграмму после контакта кристаллитов.

Для расчета тока, проходящего через контакт между двумя кристаллитами, используется модель двух встречно включенных диодов Шоттки [3]. Для проводимости барьера можно записать:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{q\Phi}{kT}\right), \quad (1)$$

где q — заряд электрона; $A = \frac{qA \cdot T\lambda}{kn}$ — параметр с размерностью проводимости, зависящий от условий транспорта [3]; k — постоянная Больцмана; λ — размер кристаллита; T — температура. Из формулы (1) следует, что проводимость границы между кристаллитами экспоненциально зависит от высоты барьера и температуры. Величина A обладает размерностью проводимости и может быть определена из экспериментальных результатов путем экстраполяции при $1/T \rightarrow 0$.

Для проверки работоспособности метода оценим с его помощью высоту барьеров и их концентрацию в пленке, в которой размер кристаллитов оценивался прямым физическим методом [5]. На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности трех пленок *nc*-Si:H, полученных в одном технологическом цикле. На рисунке сплошные линии соответствуют экспериментальным результатам [5], штриховые — экстраполяции, которые использовались для расчета λ . Низкотемпературная ветвь приведенной на рис. 4 зависимости, как показано в [5], обусловлена свойствами *a*-Si:H. Средний участок возникает при нали-

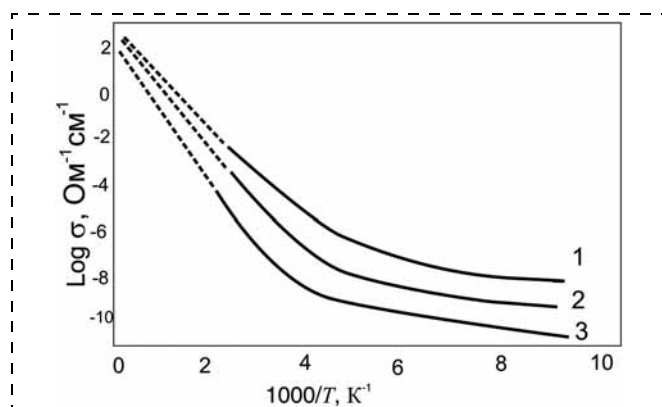


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности пленок *nc*-Si:H

чии в технологической камере кислорода, и механизм электронного транспорта в этой области нельзя считать установленным.

В таблице приведены значения размеров кристаллитов, полученные при расчете по формуле (1), и значения энергии активации барьеров, полученные по высокотемпературным ветвям характеристик. Расчет осуществлялся по высокотемпературной ветви, поскольку она заведомо обусловлена электронным транспортом по *nc*-Si. Экспериментальные значения для содержания *nc*-Si:H и средних значений размеров кристаллитов были получены из измерений рамановского рассеяния и рентгеновской дифракции [6].

Как видно из результатов, приведенных в таблице, значения для λ , полученные из анализа температурной зависимости электропроводности и непосредственных физических измерений, дают удовлетворительное совпадение. Однако это совпадение, с нашей точки зрения, скорее случайность, чем закономерность. Слишком большое число неконтролируемых факторов может влиять как на свойства образца, так и на температурную зависимость электропроводности. С нашей точки зрения, совпадение расчетных и экспериментальных данных с точностью до порядка следует считать вполне удовлетворительным результатом, пригодным как для оценки свойств материала, так и для построения его энергетической диаграммы, например, аналогичной представленной на рис. 2. Согласно выполненным оценкам, величина E_{μ} должна составить примерно 1,2 эВ, величина E_g примерно 1,1 эВ, что согласуется с данными, известными для *nc*-Si:H [6, 7]. Легирование будет смещать уровень Ферми к одной из зон в соответствии с типом введенной примеси.

Расчет электронной проводимости кристаллических полупроводников, как правило, выполняется по следующей формуле [8]:

$$\sigma = q\mu n, \quad (2)$$

где μ — дрейфовая подвижность; $n = N_c \exp\left(-\frac{q(E_c - F)}{kT}\right)$ — концентрация носителей заряда; E_c — энергия дна зоны проводимости; N_c — эффективная плотность состояний в зоне про-

Параметры *nc*-Si:H

№ эксперимента	Значения параметров, определенные физическими методами		Расчетные значения параметров, определенные из температурной зависимости		
	<i>nc</i> -Si:H, %	λ , нм	Φ , эВ	λ , нм	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹
1	79	29,3	0,62	30	$2,7 \cdot 10^3$
2	77	26,8	0,61	28	$2,6 \cdot 10^3$
3	57	25,6	0,51	22	$2,0 \cdot 10^3$

димости. Эта же формула часто используется и для расчета проводимости нано- и микрокристаллических полупроводников с барьерным механизмом транспорта заряда. При этом часто удается получить вполне адекватные значения параметров. Следует отметить, что значения энергии активации в температурной зависимости электропроводности в формулах (1) и (2) совпадают. Для того чтобы оценить возможную ошибку при применении формулы (2) к пленкам с барьерным транспортом, приведем (1) к виду (2):

$$\sigma = q\mu N, \quad (3)$$

где $N = N_{cr} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$; $N_{cr} = 1/\lambda^3$ — число кристаллитов. Подвижность при доминировании в пленках барьерного электронного транспорта определяется формулой

$$\mu = \frac{\lambda^4 AT}{k}. \quad (4)$$

Подвижность при доминировании барьерных ограничений транспорта, как видно из формулы (4), линейно растет с температурой, что может служить одним из признаков доминирующего влияния границ кристаллитов. Другим признаком барьерного механизма может служить чрезвычайно сильное влияние на подвижность размеров кристаллитов. Так, при $T = 300$ К и $\lambda = 1$ нм подвижность составляет $\mu \approx 0,56 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$, в то время как при $\lambda = 10$ нм расчетное значение подвижности превышает пре-

дельно достижимое значение подвижности в кристаллитах кремния. Это означает, что барьеры не должны лимитировать подвижность, и она будет определяться физическими свойствами самого кристаллита, что должно быть учтено при расчетах.

Заключение

В данной работе было показано, как на основе температурных зависимостей электропроводности и барьерной модели нанокристаллической полупроводниковой пленки можно провести оценку высоты барьеров, их концентрации и размеров кристаллитов. Применение предложенной методики к нанокристаллическим пленкам Si:H дало вполне адекватные результаты.

Список литературы

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 658 с.
2. Seager C. H. and Ginley D. S. Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon // Appl. Phys. Lett. 1979. Vol. 34. 337 p.
3. Popov A. Disorderd semiconductors: physics and applications. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. // Singapore. 2011.
4. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применение / Под ред. Г. Харбеке. М.: Мир, 1989. 344 с.
5. Родерик Э. Х. Контакты металл—полупроводник. М.: Радио и связь, 1982.
6. Zhu M., Feng Y., Han Y., Liu J. Electrical transport of microcrystalline silicon thin films prepared by Cat — CVD // Thin solid Films. 2001. Vol. 395. P. 97—100.
7. Lombardo S., Compensano S. U., Baroetto F. Electrical and structural properties of semi-insulating polycrystalline silicon thin films // Phys. Rev. 1993. Vol. 47.
8. Шалимова К. В. Физика полупроводников. Санкт-Петербург: Лань, 2010.

УДК 621.9

И. Б. Челпанов, д-р техн. наук, проф.,
ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет",
А. В. Кочетков, д-р техн. наук, проф.,
ФГБОУ ВПО "Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет", ООО "Научно-исследовательский
центр технического регулирования",
e-mail: soni.81@mail.ru

СИСТЕМНО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ МИКРОЭЛЕКТРОННО- МЕХАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ СКОРОСТЕЙ И УСКОРЕНИЙ

Поступила в редакцию 17.09.2012

Рассматривается круг вопросов планирования, организации и проведения испытаний микромеханических датчиков и приборов, в том числе микромеханических гироскопов, входящих в состав навигационных систем и комплексов подвижных объектов.

Ключевые слова: микромеханические приборы, испытания, средства измерения, датчики угловой скорости, акселерометры

Введение

Рассматриваются вопросы испытаний основных автономных датчиков навигационных приборов, комплексов и систем, в первую очередь гироскопов, датчиков угловой скорости (ДУС), а также акселерометров, измеряющих составляющие гравитационного и линейного ускорения, получившим в последние годы самое широкое распространение, имеющих относительно невысокие показатели точности, но малые массы и габаритные размеры. Такие датчики именуются по принципу действия микромеханическими, микроэлектронномеханическими или микроэлектромеханическими (*iMEMS: integrated Micro Electro Mechanical system*). Их чувствительные элементы изготавливаются методами современной микроэлектроники. Эти датчики в комплекте с электроникой довольно

дешевы и поэтому получают все более широкое распространение. Они являются автономными, их принцип действия основывается на использовании в чувствительных элементах сил инерции, возникающих при абсолютных ускорениях; поэтому их часто называют инерциальными. Имеющие подвижные части чувствительные элементы микромеханических гироскопов (ММГ) и микромеханических акселерометров (ММА) изготавливаются без сборочных операций по планарным технологиям на пластинах кремния нанесением покрытий по маскам с последующим травлением.

Методика исследований

Идея системной ориентации испытаний ДУС или акселерометров основывается на том, что ДУС или акселерометр предназначены преимущественно для работы в системах определенного назначения, и условия работы в таких системах целесообразно моделировать. При этом отвлеченная от приложений абстрактно-умозрительная, как бы универсальная, модель погрешностей как самостоятельного прибора оказывается по одним составляющим заведомо избыточной, а по другим — недостаточной. Альтернатива заключается в том, чтобы выходные сигналы ДУС и акселерометра преобразовать так, как это делается в бесплатформенной инерциальной навигационной системе (БИНС) и регистрировать получающиеся в результате таких преобразований ошибки по углам, линейным скоростям и координатам. При этом предварительное разделение составляющих погрешностей не требуется.

Для анализа вклада датчиков в суммарные погрешности инерциального модуля достаточно рассмотреть упрощенную одномерную схему преобразования сигнала ДУС и линейного акселерометра с горизонтальной измерительной осью сначала в приращение угла наклона α к плоскости горизонта, затем в приращение горизонтальной составляющей линейной скорости V , а затем в приращение горизонтальной координаты S . Алгоритмы преобразования выходных сигналов ДУС и линейных акселерометров в инерциальных модулях для автономного режима работы представлены в большом числе источников, в том числе в учебных пособиях. Схема преобразования соответствующих ошибок приведена на рис. 1. Авторы предлагают использовать программный модуль (на рис. 1 выделен штриховой линией) моделирования канала преобразования выходного сигнала ДУС, который является цифровым упрощенным аналогом канала инерциального модуля.

Здесь $\Delta\omega$ — погрешность ДУС по угловой скорости, α — погрешность вычисленного угла наклона к горизонту; вследствие наклона возникает составляющая $\Delta W = g\alpha$ от гравитационного ускорения g . После первого интегрирования получается погреш-

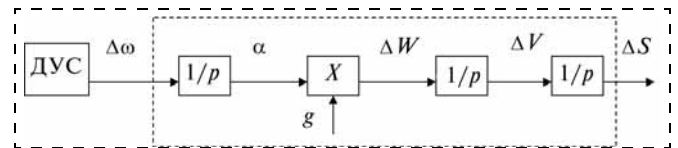


Рис. 1. Канал преобразования выходного сигнала ДУС

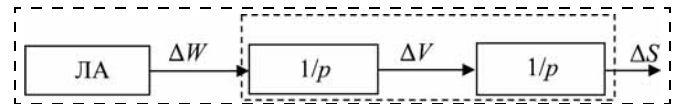


Рис. 2. Схема преобразования ошибки по ускорению

ность ΔV определения горизонтальной составляющей скорости, а после второго интегрирования — погрешность ΔS определения координаты.

Для акселерометра схема преобразования ошибки ΔW по ускорению приведена на рис. 2.

Из схем рис. 1 и 2 исключены усложнения и подробности реального преобразования сигналов в БИНС с тремя ДУС и тремя акселерометрами при перепроецировании на оси различных систем координат и записи дифференциальных уравнений вместо простого интегрирования (решение уравнений Пуассона для направляющих косинусов подвижной системы координат относительно неподвижной или определение параметров Родрига—Гамильтона и пр.). Математическое моделирование при полной формулировке задачи громоздко, в результатах моделирования трудно разбираться; такой путь со сложными преобразованиями (сначала выделение и анализ отдельных составляющих, а потом по ним определение суммарных погрешностей по $\alpha(t)$, $\Delta V(t)$, $\Delta S(t)$) представляется нерациональным или, по крайней мере, не единственным возможным.

Применительно к практическим задачам, когда основной задачей является измерение углов, представляется достаточно ограничиться рассмотрением одноступенчатой схемы преобразования сигнала ДУС единственным интегратором. Многие последующие положения и выводы при этом будут справедливы не только для ДУС с интегратором, но и для позиционных гироскопов.

Последовательное интегрирование сигнала датчика по схемам рис. 1 или 2 осуществляется при нулевых начальных условиях, при этом исключаются погрешности, которые в реальной системе будут обусловлены неточным знанием начальных условий. По выходу ДУС или акселерометра, а также по выходам интеграторов могут быть введены различные поправки, на этой схеме может быть проверена эффективность их введения.

Трехступенчатое линейное преобразование $\omega \rightarrow \alpha \rightarrow \Delta V \rightarrow \Delta S$, как на рис. 2, можно представить в виде последовательности интегралов возрастающей кратности, но также в виде однократных интегралов с весовыми функциями соответственно $W_\alpha(t, \tau)$, $W_{\Delta V}(t, \tau)$ и $W_{\Delta S}$. Соответствующие весовые функции стационарных интегральных преоб-

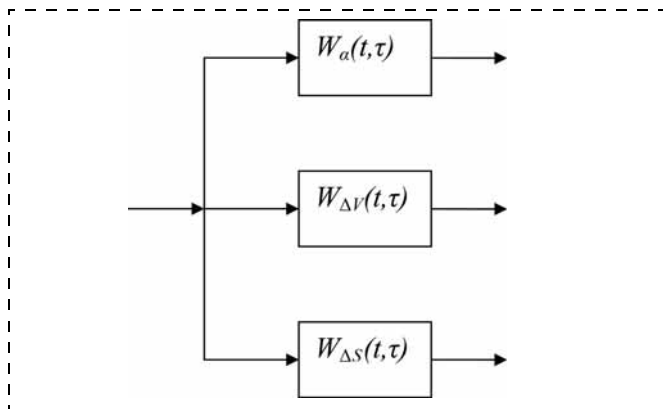


Рис. 3. Схема параллельного соединения

разований от единого входа к разным выходам имеют вид

$$\begin{aligned} W_{\alpha}(t, \tau) &= 1; W_{\Delta V}(t, \tau) = (t - \tau); \\ W_{\Delta S}(t, \tau) &= 1/2(t - \tau)^2. \end{aligned} \quad (1)$$

В соответствии с этим представлением последовательная схема рис. 1 заменяется параллельной (рис. 3). Вместо схемы с последовательным соединением и с выходами после каждого интегратора можно рассматривать эквивалентную ей схему параллельного соединения.

Таким образом, структура преобразования получается такой же, как и при определении отдельных составляющих погрешностей ДУС, вторая и третья весовые функции возрастающие. Важно, что знаки погрешностей сохраняются, это необходимо для выявления самих систематических составляющих, а не оценивания их уровней. Весовая функция для первого канала постоянна, но интегрирование отличается от осреднения отсутствием множителя $t^{-1/2}$. При желании в его выходном сигнале, построенном в логарифмической сетке для широкого диапазона интервалов времени (несколько порядков), можно было бы увидеть отдельные составляющие, детерминированные и недетерминированные. Анализ результатов имеет смысл проводить с использованием алгоритмов, подобным алгоритму Аллана, но при специально подбираемых весовых функциях. Очевидно, что предполагаемый характер нестационарностей по выходам интеграторов будет различным, а именно будет определяться в первую очередь порядком интегриро-

вания выходного сигнала, придется вводить в модель вторые и третьи интегралы от белых шумов (см. таблицу). Это нужно учитывать на этапе составления адекватной модели сигнала при представлении его в виде суммы составляющих, а затем при назначении нормирующих степенных множителей вида $N(t) = t^r$.

Использование такой схемы при испытаниях позволяет определять закономерности изменения погрешностей по всем трем параметрам: углу, скорости и координате без использования каких-либо моделей погрешностей. При компьютерном моделировании вычислительные ошибки осуществления преобразований (интегрирования) могут быть снижены до заведомо пренебрежимых уровней; если потребуются их учесть, то это целесообразно выполнить отдельно.

Исходя из общих представлений можно было бы считать погрешность $\omega(t)$ по угловой скорости стационарной или, по крайней мере, близкой к стационарной. Интегралы от погрешности ДУС явно нестационарны и характеризуются прогрессирующим нарастанием зон распределения погрешностей (не обязательно монотонным). Очевидно, что ошибки после интегрирования чаще всего нарастают (по углу — медленнее, по скорости — быстрее, по координате — еще быстрее). Интерес представляют интервалы времени порядка десятков секунд или единиц минут, когда эти погрешности близки к предельно допустимым значениям. Поэтому представляющие интерес интервалы времени могут быть только в пределах одного порядка.

При анализе сигнала на выходе первого интегратора можно рассмотреть задачу выявления отдельных составляющих погрешностей. В частности, можно предполагать, что на начальном интервале (заранее неизвестно какой длительности) проявится случайная составляющая погрешности, а далее определяющей будет систематическая составляющая.

Практический интерес представляют только интервалы времени в пределах не более одного порядка, на таких интервалах можно идентифицировать только одну составляющую, но зато доминирующую, только и представляющую интерес. Применительно к инерциальному модулю интерес представляют все три погрешности: $\alpha(t)$, $\Delta V(t)$, $\Delta S(t)$, т. е. первый, второй и третий интегралы от погрешности ДУС. В то же время свойства погрешностей самого ДУС по угловой скорости не представляют самостоятельного интереса.

Место в цепи преобразования	Обозначение	Погрешность	
		от постоянного смещения нуля ДУС	от стационарной случайной составляющей ДУС
Выход ДУС (по угловой скорости)	$\omega(t)$	$\sim t^0$	$\sim t^0$
Выход первого интегратора (по углу)	$\Delta\varphi(t)$	$\sim t$	$\sim t^{1/2}$
Выход второго интегратора (по скорости)	$\Delta V(t)$	$\sim t^2$	$\sim t^{3/2}$
Выход третьего интегратора (по координате)	$\Delta S(t)$	$\sim t^3$	$\sim t^{5/2}$

Используя математические модели для процесса $\omega(t)$ в виде сумм составляющих, можно также по составляющим строить математические модели для $\alpha(t)$, $\Delta V(t)$, $\Delta S(t)$ и рассчитывать частные погрешности для интегралов. Учтем в сигнале ДУС только две составляющие: постоянное смещение нуля и стационарный шум, и оценим характер нарастания соответствующих составляющих ошибок после первого, второго и третьего интегрирования. Эти зависимости, приближенно справедливые для достаточно больших интервалов времени, степенные, они представлены в таблице.

По подобным зависимостям с коэффициентами, получаемыми экспериментально, можно строить в масштабе условные границы зон неопределенности шириной $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$ или $\pm 3\sigma$ как для составляющих, так и суммарных ошибок, добавляя составляющие собственных шумов, смещения нуля и ошибок начальных условий. Если принять, что составляющие значительно различаются, то результат суммирования представляется в логарифмической сетке в виде ломаной, состоящей из прямолинейных отрезков. При этом нужно учитывать, что при очередном интегрировании добавляются новые составляющие от ошибок начальных условий на всех предыдущих этапах.

При каждом переходе к последующему интегрированию добавляется составляющая постоянного уровня, объединяющая постоянную составляющую и размах случайной стационарной составляющей, так что с каждым последующим интегрированием число участков увеличивается. Поэтому для выхода первого интегратора в общем случае получаются три участка, для выхода второго интегратора — пять, а для выхода третьего интегратора — семь. Ожидаемый вид зависимостей границ зон ошибок на выходах соответственно первого, второго и третьего интеграторов в логарифмических масштабных сетках представлен составляющими на рис. 4. Чтобы не переусложнять рисунок, участки, соответствующие более медленному росту строятся только до ближайшего пересечения справа. Верхние границы зон неопределенности определяются как огибающие сверху.

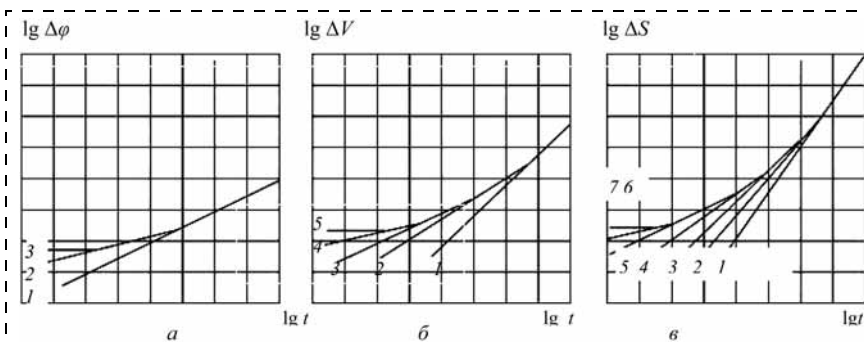


Рис. 4. Ожидаемый вид зависимостей границ зон ошибок на выходах соответственно первого (а), второго (б) и третьего (в) интеграторов в логарифмических масштабных сетках

Цифры на графиках означают погрешности: 1 — от постоянной ошибки ДУС, 2 — от белого шума ДУС, 3 — от ошибки по углу начального условия первого интегрирования, 4 — от белого шума первого интегрирования, 5 — от ошибки начального условия второго интегрирования (по скорости), 6 — от белого шума второго интегрирования, 7 — от ошибки начального условия третьего интегрирования.

Обсуждение результатов

Такая картина, когда каждая из составляющих на каком-то интервале времени становится доминирующей и у любой составляющей имеется интервал доминирования, отражает редко встречающуюся ситуацию. В большинстве случаев какие-то из составляющих не будут вовсе проявляться в выходных сигналах интеграторов. Но при описанном подходе, при котором ставится только задача нахождения суммарных ошибок определения навигационных параметров, это не является недостатком.

Предполагается, что при испытаниях в начале каждого этапа на выходах всех интеграторов должны быть установлены нулевые начальные условия, поскольку нужно оценить вклад только рассматриваемых датчиков. Для получения больших объемов данных при испытаниях по одной реализации должен быть использован поэтапный режим с перезапуском схемы преобразования при периодическом обнулении сигналов на выходах (приведением к нулевым начальным условиям). Время каждого этапа накопления данных может быть фиксированным, дата окончания этапа будет определяться по достижению задаваемых предельных значений ошибок или по углу, или по скорости, или по координате. Определяемое таким образом допустимое время автономной работы будет мало зависеть от начальных условий и назначаемого допуска.

Вследствие этого интерес представляют относительно узкие диапазоны интервалов времени, для которых ошибки углов имеют примерно 1° , ошибки линейных скоростей — 0,1 м/с, ошибки координат — 1 м, 10 м или 100 м. Для существующих инерциальных модулей соответствующие интервалы времени могут изменяться не более чем на порядок: от 10 до 100 с. Положение интервала точек

условного перехода от заведомо малых значений погрешностей по координате к очень быстрому росту полезно использовать как приближенную оценку допустимой длительности автономной работы ММГ в составе БИНС. На таких относительно малых диапазонах разделение составляющих погрешностей вряд ли возможно, причем в этом нет необходимости.

Подводя итоги обсуждения перспектив системно-ориентированного подхода к определению показателей точности ДУС и акселерометров по данным испытаний, можно констатировать, что испытания датчиков в комплекте с цепочкой интеграторов позволяют определять именно те показатели, которые нужны для определения вклада ДУС в погрешности инерциальной навигационной системы.

Выводы

Рассмотрены вопросы планирования, организации и проведения испытаний микромеханических датчиков и приборов, в том числе микромеханиче-

ских гироскопов, входящих в состав навигационных систем и комплексов подвижных объектов.

Список литературы

1. **Челпанов И. Б.** Автоматические технологические машины и оборудование. Испытания машин. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2008. 296 с.
2. **Евстифеев М. И., Розенцвейн Д. В., Челпанов И. Б.** Анализ прочности упругих подвесов микромеханических гироскопов // Гироскопия и навигация. 2009. № 3. С. 22—34.
3. **Евстифеев М. И., Степанов О. А., Челпанов И. Б.** Испытания микромеханических приборов: учеб. пособие. Санкт-Петербург: Изд-во ОАО "Концерн "ЦНИИ "Электроприбор". 2013. 210 с.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

УДК 577.23:620.95

О. Г. Воронин¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Е. В. Конищева¹, аспирант,
Н. А. Зорин², канд. биол. наук, вед. науч. сотр.,
Ф. А. Федотенков¹, аспирант,
Е. Е. Карякина¹, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.,
Г. П. Карпачева³, д-р хим. наук, проф., зав. лаб.,
А. В. Орлов³, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
С. Г. Киселева³, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
А. А. Карякин¹, д-р хим. наук, проф.

¹ Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва,
e-mail: aak@analyst.chem.msu.ru

² Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пушкино

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, г. Москва,
e-mail: ol.voronin@gmail.com

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГИ СУБСТРАТОВ ГИДРОГЕНАЗЫ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ТОПЛИВНЫХ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Поступила в редакцию 05.09.2012

Разработаны новые методы модификации поверхности электрода и создания матриц для иммобилизации гидрогеназы в целях получения высокоактивных бионанокатализаторов для водородных топливных элементов.

Показано, что модификация поверхности углеродных электродов электроактивными полимерами, содержащими аналоги субстрата, приводит к значительному повышению активности биоэлектродов. Проведено сравнение различного типа электродов на основе биологических нанокатализаторов по активности в реакции электрохимического окисления водорода.

Ключевые слова: биологический топливный элемент, гидрогеназа, ферментный электрод, водород

Введение

Биологические топливные элементы (биоТЭ) — это электрохимические устройства, способные трансформировать химическую энергию в электрическую, используя биокатализаторы [1]. К последним относят ферменты (бионанокатализаторы), органеллы и целые клетки (микробные ТЭ). Впервые возможность использования клеток бактерий для генерирования электричества была открыта еще в 1912 г. в работе М. К. Поттера [2], а биоэлектрокатализ ферментами продемонстрирован в конце 70-х годов прошлого века [3]. Однако абсолютное большинство работ в этой области относится к последним 10—15 годам. Во многом это вызвано перспективами использования биоТЭ в очистке сточных вод и переработке органических отходов.

В водородных биоТЭ в качестве бионанокатализаторов используется фермент гидрогеназа, которая в природе катализирует реакции окисления водорода/восстановления протонов. Электроды с иммобилизованной гидрогеназой можно использовать для окисления водорода, продуцируемого бактериями при переработке органических соединений, в том числе отходов, непосредственно в био-реакторе без дополнительных стадий очистки [4].

Благодаря этому резко снижается себестоимость генерируемой при переработке отходов электро-энергии. При этом электроды на основе гидрогеназ, в отличие от традиционных платиновых электрокатализаторов, стабильны в присутствии соединений серы, содержащихся в среде действия гетеротрофных микроорганизмов [5]. Поэтому разработка высокоактивных ферментных электродов на основе гидрогеназ является важной научной задачей.

Для наблюдения явления биоэлектрокатализа необходимо добиться оптимальной ориентации фермента на поверхности таким образом, чтобы расстояние между активным центром (или любой другой электроактивной группой в составе белка) и электродом было минимальным. Активный центр гидрогеназ глубоко погружен в большую субъединицу, однако в ее составе присутствует транспортная система, состоящая из трех железосерных кластеров, переносящая электроны непосредственно на поверхность [6]. Наблюдение прямого биоэлектрокатализа возможно только при расположении приповерхностного (дистального) железосерного кластера максимально близко к поверхности электрода. Нативные медиаторы, например цитохром, могут блокировать данный процесс. Поэтому мембраносвязанные ферменты, как правило, труднее вовлечь в биоэлектрокатализ, поскольку они значительно сильнее связаны с акцепторами по сравнению с цитоплазматическими гидрогеназами. Ранее на примере производных полипиррола нами было показано, что наличие на поверхности положительно заряженного полимера, в структуре которого присутствуют заместители, являющиеся субстратом для гидрогеназы, позволяет увеличить эффективность биоэлектрокатализа [7].

В данной работе представлены новые методы предобработки поверхности электрода и создания матриц для иммобилизации гидрогеназы в целях получения высокоактивных бионаноэлектрокатализаторов для биологических топливных элементов. Проведено сравнение биоэлектродов различного типа по активности в реакции электрохимического окисления водорода.

Экспериментальная часть

Материалы. Препараты [NiFe]-гидрогеназ из *Thiobacillus roseopersicina* выделены по методике, описанной в работе [8]. Образцы графитовых тканей ТВШ-300 и ЛШГ-240 (обугленная вискозная ткань с нанесенным на нее пироуглеродом, полученным термолизом бензола) любезно предоставлены ВНИИ "Графит" и ГУП "Альтен" (Россия). Графитовые ткани имели следующие характеристики: толщина 0,7...0,8 мм, удельное электросопротивление 50...70 мОм · см, содержание пироуглерода ТВШ-300 15...20 %, ЛШГ-240 4...6 %; удельная площадь ТВШ-300М 2...5 м²/г, ЛШГ-240 10...30 м²/г.

В экспериментах использовали водород, полученный электролизом воды (генератор водорода Элдис-15); аргон марки "х. ч."; однозамещенный и двузамещенный фосфат, хлорид калия, гидроксид калия марок "ос. ч." и "ч. д. а."; серную кислоту "х. ч.". дитионит натрия кристаллический (Fluka); деионизованную воду (Millipore), ацетонитрил (Rathburn), ацетон нейтральный красный (Sigma-Aldrich), углеродную сажу Vulcan XC72 (220...250 м²/г, Cabot Corporation), антрахинон (Sigma-Aldrich), слоистые анионообменные глины состава Zn₂Cr(OH)₆ (любезно предоставлены проф. К. Муастье, Университет им. Ж. Фурье, Гренобль, Франция).

Приборы. Электрохимические измерения проводили с использованием универсальных электрохимических приборов, сопряженных с компьютером: Solartron Shlumberger Model 1286 (Великобритания) и Autolab micro3 (Нидерланды). Поляризационные кривые записывали гальваностатическим и потенциодинамическим методом с подключением по трехэлектродной схеме.

Методы

Электрополимеризация нейтрального красного. Электрополимеризацию проводили на поверхности графитовой ткани из фосфатного буферного раствора при pH 6. Рост проходил в потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от -0,8 до 0,8 В (отн. Ag/AgCl) с предварительной гидрофилизацией в концентрированной серной кислоте в течение 10 мин и отмывкой в фосфатном буферном растворе в течение 10 мин. Адсорбцию фермента осуществляли при 4 °С в течение 12 ч.

Пограничная полимеризация производных анилина. В качестве мономеров использовали N-(5-(1-метил-4,4'-бипиридин-1-ил) пентил)-анилин (анилин-виологен, АВ) и N,N'-ди-(N-фенил-5-аминопентил-1)-4,4'-дипиридил (дианилин-виологен, дАВ). Проводилась гомо- и гетерополимеризация с метаниловой кислотой. Окислитель — персульфат аммония. Соотношение мономер/окислитель варьировалось от 1,5 до 2. В качестве носителей использовали углеродные ткани трех типов, отличающиеся коэффициентом шероховатости: ЛШГ 240, ТВШ 300ПУ, ТВШ 300М. Поскольку гидрогеназа теряет активность при иммобилизации на поверхности, образцы, имеющие значение pH ниже нейтрального, перед нанесением фермента обрабатывали водой либо аммиаком до нейтральной реакции.

Электроды на основе углеродной сажи. В данной работе была использована электропроводящая углеродная сажа Vulcan XC 72 (220...250 м²/г). Взвесь углеродных частиц в изопропанолe наносили с помощью пульверизатора. Для стабилизации поверхности применяли раствор нафтона. В качестве промотора использовали поливиологен. Фермент, поливиологен и нафтон наносили в смеси с угле-

родным материалом. После нанесения фермента электрод выдерживали 12 ч при +4 °С.

Электроды на основе слоистых анионообменных глин. В работе использовали слоистые анионообменные глины состава $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6$, с сульфоантрахиноном в качестве медиатора. На электроды наносили несколько слоев смеси фермента (1 мг/мл) с глиной (2 мг/мл) в разных соотношениях. Для одного слоя использовали 5 мкл смеси, поскольку этого объема было достаточно для полного покрытия поверхности электрода. Число слоев варьировали от 1 до 5. Соотношение раствор фермента/раствор глины варьировали от 1 : 3 до 3 : 1. После высушивания электрод выдерживали 10 мин в парах глutarового альдегида, затем промывали в буферном растворе. Раствор глины готовили в воде, из которой удаляли углекислый газ кипячением в течение 30 мин, поскольку последний негативно влияет на структуру глины.

Исследование активности ферментных электродов. Исследование активности ферментных электродов проводили в трехэлектродной ячейке, позволяющей создавать анаэробную атмосферу в пространстве рабочего электрода. При помещении ферментного электрода в ячейку, насыщенную водородом, наблюдается постепенное снижение потенциала разомкнутой цепи, вызванное активацией фермента. Для всех разработанных электродов потенциал разомкнутой цепи после полной активации составлял 0 ± 5 мВ (здесь и далее все потенциалы указаны относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ)). Для сравнения использовали ферментный электрод, полученный иммобилизацией гидрогеназы на немодифицированную углеродную ткань.

Результаты и обсуждение

Дизайн поверхности электрода полиаминами. Азиновый краситель нейтральный красный является субстратом гидрогеназы и область его электроактивности близка к равновесному водородному потенциалу. Он способен электрополимеризоваться на графитных электродах с образованием положительно заряженного слоя полимера [9]. Кроме того, он является недорогим коммерчески доступным реактивом с низкой токсичностью.

На циклической вольтамперограмме (рис. 1) при высоких анодных потенциалах наблюдается пик необратимого окисления нейтрального красного, а в области потенциалов от -800 до 400 мВ видны две растущие пары пиков обратимых окислительно-восстановительных процессов. Причем катодная пара пиков приходится на область потенциалов от -800 до -200 мВ, в эту область попадает равновесный водородный потенциал (-635 мВ при pH 7).

Для создания электрода с наилучшими электрокаталитическими свойствами, варьировали число

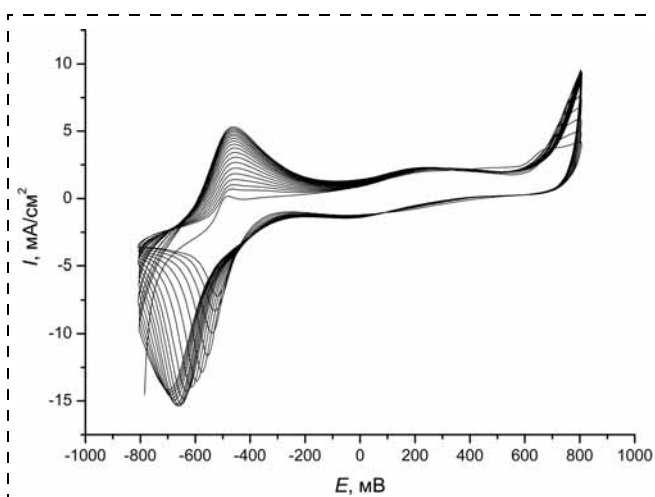


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма роста электрополимеризованного нейтрального красного на графитизированной ткани ЛПГ-240, скорость развертки потенциала 50 мВ/с (0,25 мМ KH_2PO_4 , 0,1 М NaNO_3 , pH 6, 25 °С)

циклов при электрополимеризации и, как следствие, толщину слоя полимера на поверхности электрода в целях определения оптимума. Были синтезированы электроды с полимерным покрытием из электрополимеризованного нейтрального красного разной толщины, которая менялась за счет увеличения числа циклов при электрополимеризации от 5 до 30 с шагом в 5 циклов. Показана зависимость плотности тока окисления водорода на гидрогеназном электроде от толщины слоя электрополимеризованного нейтрального красного. Увеличение толщины слоя полимера за счет увеличения числа циклов от 5 до 25 приводит к значительному увеличению плотности тока окисления водорода на гидрогеназном электроде. Это, по-видимому, связано с увеличением степени модификации поверхности электрода и увеличением количества фермента, правильно ориентированного на электроде. Последующее увеличение толщины слоя (более 25 циклов) приводит к увеличению сопротивления слоя полимера, и данный процесс начинает лимитировать скорость ферментативной реакции. Поляризационная кривая для наиболее активного гидрогеназного электрода (25 циклов полимеризации нейтрального красного) приведена на рис. 2. Максимальный ток окисления водорода составил 850 мкА/см². Электроды сохраняют не менее 90 % первоначальной активности в течение 50 ч.

Пограничная полимеризация производных анилина. Несмотря на получение хорошо воспроизводимой поверхности, электрополимеризация различных мономеров имеет ключевой недостаток — наличие электрохимической стадии, требующей специального оборудования и затрудняющей получение электродов больших размеров. Для преодоления указанного недостатка были разработаны ферментные электроды с использованием метода пограничной полимеризации.

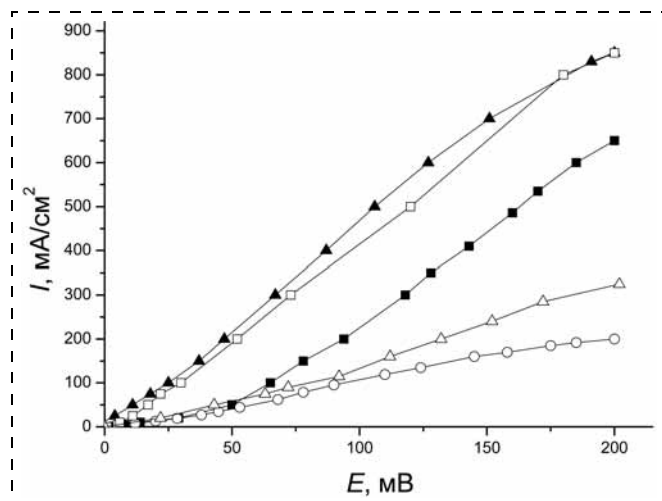


Рис. 2. Сравнение поляризационных кривых в атмосфере водорода для электродов на основе сажи Vulkan XC72 ($\blacktriangle$), электрополимеризованного нейтрального красного ($\blacksquare$), дианилин-виологена, полученного методом пограничной полимеризации ($\bullet$), слоистой анионообменной глины ($\triangle$) и немодифицированной ткани ($\circ$) (0,05 М KH_2PO_4 , 0,1 М KCl , pH 7, 25 °C)

Процесс полимеризации анилина на границе раздела фаз известен с конца 80-х годов прошлого века [10]. Метод, предложенный в работе [11], позволяет получать в ходе синтеза полианилин, имеющий бездефектную, полностью поллярную структуру, обеспечивающую высокий уровень электропроводности. При этом нет ограничений по размерам или форме твердых субстратов.

Была исследована возможность использования данного метода для модификации углеродных тканей виологенсодержащими производными полианилина. В качестве мономеров использовали N-(5-(1-метил-4,4'-бипиридин-1-ил) пентил)-анилин (анилин-виологен, АВ) и N, N'-ди-(N-фенил-5-аминопентил-1)-4,4'-дипиридил (дианилин-виологен, ДАВ). Образцы на основе различных тканей демонстрируют, как правило, близкие значения плотностей тока. Это объясняется тем, что пленка полимера, образуемая на поверхности материала, имеет значительную толщину, нивелирующую разницу между реальными размерами тканей.

Наибольшую активность продемонстрировал образец, полученный при гомополимеризации ДАВ на поверхности ТВШ-300М, содержание мономера в исходном растворе 0,05 моль/л, соотношение окислитель/мономер равно 0,5, для нейтрализации использовалась дистиллированная вода. Плотность тока окисления водорода достигает 650 мА/см².

Композитные многослойные электроды. Одним из способов повышения плотности тока окисления водорода на ферментных электродах является создание многослойных электродов. Для этой цели были разработаны электроды на основе электропроводящей углеродной сажи Vulkan XC 72 (220...250 м²/г) и слоистой анионообменной глины состава $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6$.

Взвесь углеродных частиц сажи Vulkan XC 72 и поливиологена (промотора ориентации) в изопропанолу наносили на электрод с помощью пульверизатора. Для стабилизации поверхности использовали раствор нафiona. Максимальный ток окисления водорода достигал 750...800 мкА/см², потенциал разомкнутой цепи — 1...5 мВ.

Слоистые анионообменные глины состава $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6$ широко применяют в различных областях химии. Одним из их главных достоинств является способность захватывать различные отрицательно заряженные молекулы, в частности медиаторы, например, такие как антрахинон [12] и АВТС [13]. Это свойство широко используется для создания ферментных электродов на основе лакказы [14], пероксидазы [13], каталазы [15], щелочной фосфатазы [16] и т. д. В работе была использована глина $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6$ с медиатором сульфокантрахином, поскольку его потенциал полуволны лежит в требуемом для гидрогеназы диапазоне [12]. Для наиболее активных электродов плотность тока окисления водорода составляет 320 мкА/см².

Существенным недостатком многослойных электродов обоих типов оказалась крайне низкая операционная стабильность — электроды теряют не менее 10 % первоначальной активности уже в течение первых 5 ч функционирования.

Сравнение электродов различного типа. Сравнение поляризационных кривых для различных электродов представлено на рис. 2. На этом рисунке также приведена поляризационная кривая ферментного электрода, полученного иммобилизацией гидрогеназы на немодифицированную углеродную ткань. Из данных рис. 2 следует, что модифицированные электроды превосходят немодифицированные во всей области потенциалов.

Таким образом, разработаны новые методы создания высокоактивных бионаноэлектрокатализаторов для биологических топливных элементов. Показано, что предложенные ферментные электроды могут быть использованы для окисления водорода. При этом наилучшее соотношение характеристик мощность/операционная стабильность имеют электроды на основе электрополимеризованного нейтрального красного.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.516.11.6013 от 19 апреля 2011 г.).

Список литературы

1. Bullen R. A., Arnot T. C., Lakemanc J. B. et al. Biofuel cells and their development // Biosen. Bioel. 2006. V. 21. P. 2015—2045.
2. Potter M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds // Proc. R. Soc. Ser. B. 1912. V. 84. P. 260—276.
3. Березин И. В., Богдановская В. А., Варфоломеев С. Д. и др. Биоэлектрокатализ. Равновесный кислородный по-

тенциал в присутствии лакказы // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 3. С. 615—617.

4. Voronin O. G., Shestakov A. I., Sadraddinova E. R. et al. Bioconversion of the cellulose containing waste into electricity through the intermediate hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 10585—10589.

5. Морозов С. В., Воронин О. Г., Карякина Е. Е. и др. Водородные топливные электроды на основе ферментов // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 5. С. 9—13.

6. Vincent K. A., Parkin A., Armstrong F. A. Investigating and Exploiting the Electrocatalytic Properties of Hydrogenases // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4366—4413.

7. Karyakin A. A., Morozov S. V., Voronin O. G. et al. The Limiting Performance Characteristics in Bioelectrocatalysis of Hydrogenase Enzymes // Angewandte Chemie. 2007. V. 46. P. 7244—7246.

8. Шерман М. Б., Орлова Е. В., Смирнова Е. А. и др. Структура микросталлов гидрогеназы из *Thiocapsa roseopersicina* // Биофизика. 1987. Т. 295. С. 509—512.

9. Karyakin A. A., Karyakina E. E., Schuhmann W. et al. Electropolymerized Azines: Part II. In a Search of the Best Electrocatalyst of NADH Oxidation // Electroanalysis. 1999. V. 11. P. 553—557.

10. MacDiarmid A. G., Epstein A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V. 88. P. 317—332.

11. Orlov A. V., Kiseleva S. G., Karpacheva G. P. Borderline Polymerization of Aniline: Interpretation in the Context of the Electrical Double Layer Model // Polymer Science, Ser. A. 2008. V. 50. P. 1021—1027.

12. Mousty C., Therias S., Forano C. et al. Anion-exchanging clay-modified electrodes: synthetic layered double hydroxides intercalated with electroactive organic anions // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 374. P. 63—69.

13. Shan D., Cosnier S., Mousty C. HRP/[Zn—Cr—ABTS] redox clay-based biosensor: design and optimization for cyanide detection // Biosens. Bioelectron. 2004. V. 20. P. 390—396.

14. Ding S.-N., Holzinger M., Mousty C. et al. Laccase electrodes based on the combination of single-walled carbon nanotubes and redox layered double hydroxides: Towards the development of biocathode for biofuel cells // Journal of Power Sources. 2010. V. 195. P. 4714—4717.

15. Chen H., Mousty C., Chen L. et al. A new approach for nitrite determination based on a HRP/catalase biosensor // Materials Science and Engineering: C. 2008. V. 28. P. 726—730.

16. Mousty C., Kaftan O., Prevot V. et al. Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 133. P. 442—448.

УДК 538.94

Н. А. Юзеева, инженер-исследователь,
e-mail: yuzeeva.nataliya@gmail.com,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
сверхвысокочастотной полупроводниковой
электроники Российской академии наук

ПОДВИЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ В СТРУКТУРАХ С КВАНТОВОЙ ЯМОЙ $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ НА ПОДЛОЖКЕ InP

Поступила в редакцию 15.10.2012

Исследовано влияние изменения ширины квантовой ямы d на подвижности электронов в квантовой яме $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ на подложке InP . Подвижность немонотонно зависит от d . Максимальная подвижность, равная $53\,500\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, наблюдается при $d = 160\text{ Å}$. Получены из эффекта Шубникова — де Гааза и рассчитаны теоретически квантовая и транспортная подвижности электронов. Установлено, что преобладающим типом рассеяния электронов является рассеяние на ионах примеси. Кроме того, рассчитаны зонные диаграммы исследованных структур.

Ключевые слова: *HEMT, $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$, подложка InP , квантовая яма, зонная диаграмма*

Введение

Структуры с квантовой ямой составляют основу транзисторов с высокой подвижностью электронов, без которых невозможно представить современную сверхвысокочастотную электронику. Дру-

гое название таких транзисторов — *HEMT (high electron mobility transistors)*, а структур — *HEMT-структуры*. Главная задача исследователей *HEMT-структур* — максимизировать подвижность, а также произведение подвижности и концентрации носителей заряда. Эти величины входят в выражения для сопротивления канала, тока стока транзистора и максимальной выходной мощности линейного усилителя. Для *HEMT-структур $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$* , согласованных по параметру решетки, характерные значения подвижности и произведения подвижности и концентрации электронов достигают $39\,300\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $12,2 \cdot 10^{16}/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К , $11\,300\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $3,6 \cdot 10^{16}/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К [1]. *HEMT* на гетероструктурах $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$ и на подложке InP имеют одни из лучших характеристик транзисторов, благодаря значительному разрыву зоны проводимости ($0,4\ldots 1,4\text{ эВ}$), а значит, и высокой концентрации двумерных электронов, и высокой подвижности электронов ($0,7 \cdot 10^4\ldots 3 \cdot 10^4\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) в InGaAs [2]. Одним из преимуществ подложки InP является возможность роста на ней решеточно-согласованной структуры. Постоянная решетки InP составляет $5,8697\text{ Å}$ [3], практически совпадающие с ней периоды решетки имеют $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ и $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$. Таким образом, структуры с квантовой ямой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ на подложке InP согласованы по параметру решетки.

В данной работе экспериментально и теоретически исследовано влияние изменения ширины квантовой ямы на подвижность двумерного электронного газа в *HEMT-структурах с квантовой ямой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ на подложке InP* .

Образцы, методики измерений и расчетов

Исследуемые структуры были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии в Институте сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники РАН. Схема слоев образцов представлена на рис. 1: нижний слой — подложка, полупроводящий InP (100), на нем расположен слой буфера $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ (необходимый для улучшения кристаллической структуры последующих слоев), на слое буфера находится слой квантовой ямы $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, затем барьерный слой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$, на нем δ -слой Si, снова слой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ и закрывающий слой $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$. Образцы отличаются шириной квантовой ямы и концентрацией примеси кремния. Эти параметры, а также концентрация, подвижность и произведение подвижности и концентрации носителей заряда, полученные из эффекта Холла, измеренном при температурах 4,2, 77 и 300 К для каждого из исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Для всех образцов был измерен эффект Шубникова — де Гааза при температуре 4,2 К в магнитном поле с индукцией до 6 Тл, направленной перпендикулярно слоям образца. Для каждого из образцов методом самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона в приближении эффективной массы были рассчитаны зонные диаграммы, уровни энергии и волновые функции. Кроме того, двумя способами были получены значения квантовой и транспортной подвижностей: определены из эффекта Шубникова — де Гааза и

$n\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	60 Å
$i\text{-In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$	135/290 Å
$\delta\text{-Si}$	
$i\text{-In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$	43/60 Å
$i\text{-In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$	d
$i\text{-In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$	3900 Å
InP (100)	

Рис. 1. Схема слоев образцов (серым выделена квантовая яма)

теоретически рассчитаны для случая рассеяния на ионизированных примесях при нескольких заполненных подзонах, аналогично тому, как это было сделано в работах [4, 5].

Результаты измерений и их обсуждение

Для определения концентраций и подвижностей носителей заряда для всех образцов был измерен эффект Шубникова — де Гааза. На рис. 2 для примера приведен график магнетосопротивления для образца 1. С помощью Фурье-преобразований для каждого из образцов были найдены частоты осцилляции (рис. 2), а по ним концентрации носителей заряда в заполненных подзонах размерного квантования.

По табл. 2 видно, что суммарные значения концентраций, полученных из эффекта Шубникова — де Гааза, N_{SdH_i} (i — номер подзоны) находятся в

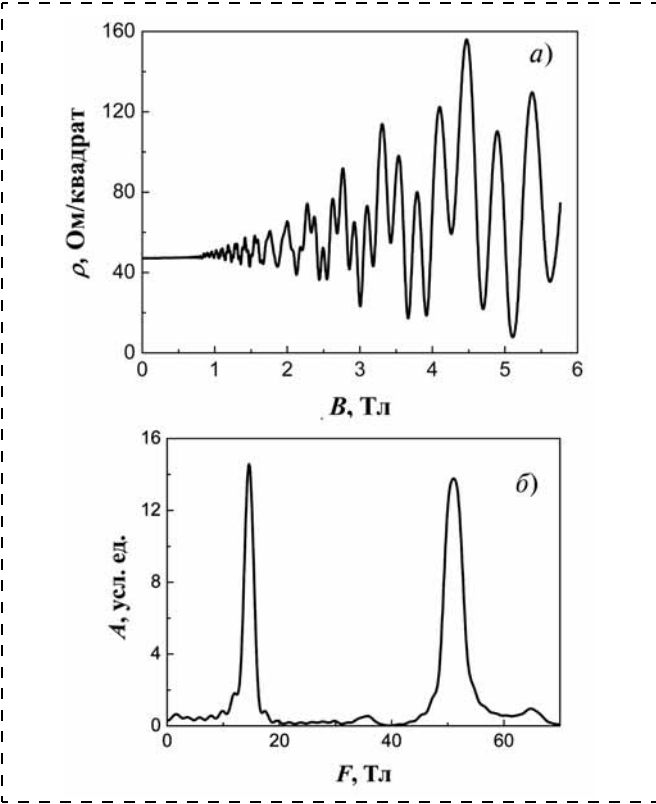


Рис. 2. Осцилляции Шубникова — де Гааза (а) и Фурье-спектр осцилляций (б) для образца 1

Таблица 1
Ширина квантовой ямы d , концентрация легирующей примеси N_{Si} , концентрация N_{Hall} и подвижность μ_{Hall} , полученные из эффекта Холла, и произведение $\mu_{Hall}N_{Hall}$ при 4,2, 77 и 300 К для каждого из исследованных образцов

№ образца	$d, \text{Å}$	$N_{Si}, 10^{12} \text{ см}^{-2}$	$N_{Hall}, 10^{12} \text{ см}^{-2}$			$\mu_{Hall}, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$			$\mu_{Hall}N_{Hall}, 10^{16}/(\text{В} \cdot \text{с})$		
			4,2 К	77 К	300 К	4,2 К	77 К	300 К	4,2 К	77 К	300 К
1	260	6,3	3,25	3,12	3,13	40 610	36 100	11 900	13,2	11,3	3,7
2	185	4,9	2,60	2,50	2,51	45 790	38 880	11 750	11,9	9,7	2,9
3	160	2,1	1,95	2,07	2,10	53 510	41 940	12 140	10,4	8,7	2,5
4	145	1,6	1,56	1,55	1,57	52 440	36 990	10 420	7,1	5,7	1,6

Концентрации N_{SdH} , квантовые μ_q и транспортные μ_t подвижности, полученные из эффекта Шубникова—де Гааза, для каждой из подзон размерного квантования (серым выделена нижняя подзона), величина, а также концентрация N_{Hall} и подвижность μ_{Hall} , полученные из эффекта Холла, для каждого из исследованных образцов

№ образца	№ подзоны	N_{SdH} , 10^{12} см^{-2}	N_{Hall} , 10^{12} см^{-2}	μ_q , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ_t , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ_{Hall} , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	2	0,71	3,25	8300	21 000	22 600	40 600
	1	2,5		4300	23 000		
2	2	0,59	2,60	4400	25 000	27 400	45 800
	1	2,0		2200	28 000		
3	2	0,26	1,95	3200	30 000	34 400	53 500
	1	1,67		3200	35 000		
4	1	1,55	1,56	2100	22 000	22 000	45 200

очень хорошем соответствии со значением холловской концентрации N_{Hall} для каждого из образцов, а именно $N_{Hall} \approx N_{SdH_1} + N_{SdH_2}$. Также в табл. 2 приведены значения квантовой μ_q и транспортной μ_t подвижностей электронов, определенные по эффекту Шубникова — де Гааза. При магнитном поле, стремящемся к нулю, выражение для холловской

подвижности будет $\mu = \frac{N_{SdH_1} \mu_{t1}^2 + N_{SdH_2} \mu_{t2}^2}{N_{SdH_1} \mu_{t1} + N_{SdH_2} \mu_{t2}}$ [6], эта

величина приведена в табл. 2 для сравнения с экспериментально полученным значением холловской подвижности электронов. Величина μ меньше холловской подвижности электронов в 1,5—2 раза, это связано с невысокой точностью метода определения электронных подвижностей по эффекту Шубникова—де Гааза.

Значения концентраций электронов N_{SdH_i} использовали в расчетах зонной структуры и волновых функций электронов. Кроме того, в этих рас-

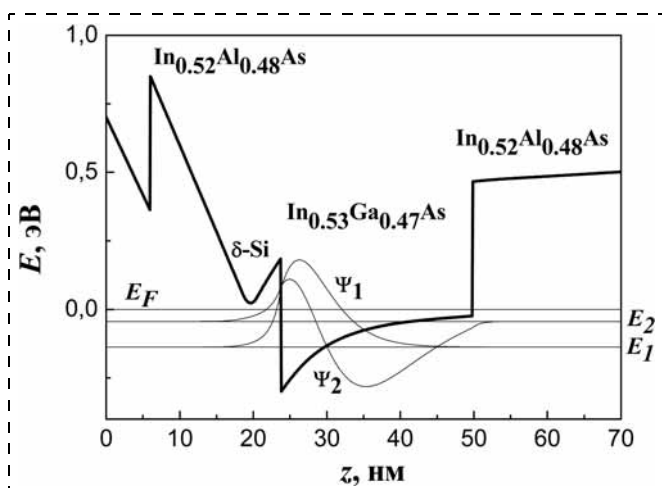


Рис. 3. Дно зоны проводимости, уровни энергии и волновые функции электронов для образца 1

четах использованы значения эффективных масс $m_{InAlAs}^* = 0,075m_0$; $m_{InGaAs}^* = 0,041m_0$ [7—9] и значение разрыва дна зоны проводимости между $In_{0,52}Al_{0,48}As$ и $In_{0,53}Ga_{0,47}As$: $\Delta E_c = 0,49$ эВ [2, 8]. Поверхностный потенциал был принят равным 0,7 эВ, температура в расчетах — равной 0 К. На рис. 3 показаны дно зоны проводимости, уровни энергии и волновые функции электронов для образца 1.

Максимум волновой функции основного состояния электронов дальше отстоит от δ -слоя, чем максимум волновой функции электронов верхней подзоны размерного квантования, значит электроны, находящиеся в верхней подзоне, больше рассеиваются на заряженных ионах кремния. Это подтверждается соотношениями квантовой и транспортной подвижностей в каждой из подзон, так как чем ближе волновая функция к δ -слою, тем больше актов рассеяния на большие углы. Для второй подзоны μ_q меньше μ_t примерно в 6 раз, для первой подзоны — примерно в 10 раз. Вследствие таких соотношений квантовой и транспортной подвижностей квантовая подвижность в верхней подзоне больше, чем в нижней. Кроме того, так как квантовая подвижность меньше транспортной, то актов рассеяния на все углы на порядок меньше, чем на малые углы. Таким образом, в этих структурах преобладает малоугловое рассеяние носителей заряда.

Подвижность немонотонно зависит от ширины квантовой ямы, максимальна подвижность при ширине квантовой ямы 160 Å (16 нм), т. е. для образца 3. В этой серии образцов меняются два параметра: ширина квантовой ямы и уровень легирования. Они оба влияют на значение подвижности. С одной стороны, при уменьшении номера образца подвижность уменьшается, так как увеличивается концентрация кремния, или уровень легирования, т. е. увеличивается рассеяние на ионизированных примесях. С другой стороны, при уменьшении номера образца подвижность растет, так

Таблица 3

Квантовые μ_q^t и транспортные μ_t^t подвижности, рассчитанные теоретически, для каждой из подзон размерного квантования (серым выделена нижняя подзона), значение μ и подвижность μ_{Hall} полученная из эффекта Холла для образцов 3 и 4

№ образца	№ подзоны	μ_q^t , см ² /(В·с)	μ_t^t , см ² /(В·с)	μ , см ² /(В·с)	μ_{Hall} , см ² /(В·с)
3	2	3900	72 000	85 200	53 500
	1	2100	86 900		
4	2	1200	5400	108 000	45 200
	1	2700	109 000		

как увеличивается ширина квантовой ямы, т. е. увеличивается расстояние электронов до примеси и рассеяние на ионах кремния уменьшается. Произведение подвижности и концентрации — один из важнейших параметров НЕМТ-структуры, расчет монотонно с уменьшением номера образца и максимален для образца с наибольшей шириной квантовой ямы 260 Å (26 нм).

После определения μ_q и μ_t по эффекту Шубникова — де Гааза, они были рассчитаны для каждой из подзон размерного квантования по профилю дна зоны проводимости аналогично тому, как описано в работах [4, 5]. Значения квантовой и транспортной подвижностей приведены в табл. 3 в качестве примера для образцов 3 и 4. Видно, что теоретические значения примерно в 2 раза превышают экспериментальные. Расчеты выполняли для рассеяния на ионизированных примесях. Неточность расчетов вероятно связана с неучтенным рассеянием носителей заряда на шероховатости гетерограницы и на нейтральных примесях.

Заключение

В работе экспериментально получены концентрации электронов в каждой из подзон размерного квантования из эффекта Шубникова — де Гааза для образцов, отличающихся шириной квантовой ямы и уровнем легирования. Также по эффекту Шубникова — де Гааза в каждой из подзон определены значения квантовой и транспортной подвижностей. Кроме того, теоретически рассчитаны зон-

ные диаграммы для каждого образца, а затем значения квантовой и транспортной подвижностей.

Зафиксирована максимальная подвижность электронов при ширине квантовой ямы 160 Å и максимальное значение произведения подвижности и концентрации при ширине 260 Å. Установлено, что преобладающее рассеяние двумерных электронов малоугловое, что характерно для рассеяния на ионизированных примесях.

Автор благодарит Г. Б. Галиева, И. С. Васильевского и Е. А. Климова за предоставление образцов, Р. А. Лунина за помощь в расчетах и В. А. Кульбачинского за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. Васильевский И.-С., Галиев Г. Б., Мокеров В. Г., Климов Е. А., Имамов Р. М., Субботин И. А. Электрофизические и структурные свойства квантовых ям $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ с различным содержанием InAs // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 1. С. 7—11.
2. Bollaert S., Cordier Y., Zakoune M., Parenty T., Happy H., Carpy A. HEMT's capability for millimeter wave applications // Annals of Telecommunications. 2001. V. 56, N 1—2. P. 15—26.
3. Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R. Band parameters for III—V compound semiconductors and their alloys // Journal of Applied Physics. 2001. V. 89, N 11. P. 5815—5875.
4. Кульбачинский В. А., Лунин Р. А., Кыгин В. Г., Бугаев А. С., Сеничкин А. П. Подвижности электронов в подзонах размерного квантования в комбинированно-легированных GaAs/GaAlAs гетероструктурах с высокой концентрацией 2D-электронов // ЖЭТФ. 1996. V. 110, N 1517.
5. Лунин Р. А., Кыгин В. Г., Кульбачинский В. А., Миронova Г. А. Низкотемпературные подвижности электронов в подзонах размерного квантования в комбинированно-легированных GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs-гетероструктурах // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1997. № 4. С. 31—34.
6. Skuras E., Kumar R., Williams R. L., Stradling R. A., Dmochowski J. E., Johnson E. A., Mackinnon A., Harns J. J., Beall R. B., Skierbeszewski C., Singleton J., van der Wel P. J., Wisniewski P. Subband dependent mobilities and carrier saturation mechanisms in thin Si doping layers in GaAs in the high density limit // Semiconductor Science and Technology. 1991. N 6. P. 535—546.
7. Satzke K., Weiser G., Stolz W., Ploog K. Optical study of the electronic states of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ quantum wells in high electric fields // Physical Review B. 1991. V. 43, N 3. P. 2263—2271.
8. Dittich R., Schroeder W. Empirical pseudopotential band structure of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ and $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ // Solid-State Electronics. 1999. 43. P. 403—407.
9. Woo J. T., Kim J. H., Kim T. W., Song J. D., Park Y. J. Optical and electronic properties in $(\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As})_1-z/(\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As})_z$ digital alloys // Physical Review B. 2005. 72, 205320.

УДК 664.955.2

И. А. Аверин, д-р техн. наук, проф., зав. каф.,
e-mail: micro@pnzgu.ru,
И. А. Пронин, аспирант,
А. А. Карманов, аспирант,
Пензенский государственный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ SiO₂—SnO₂

Поступила в редакцию 18.10.2012

Разработана модель газочувствительности нанокомпозитов на основе системы диоксид олова—диоксид кремния. Исследованы механизмы проводимости и хеморезистивного отклика композитов, определены параметры, соответствующие максимальной чувствительности пленок SiO₂—SnO₂.

Ключевые слова: проводимость, чувствительность, вакансии, хеморезистивные процессы, золь-гель-технология, фракталы

Актуальной задачей является разработка газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью, селективностью и низким энергопотреблением. Перспективной с этой точки зрения является золь-гель-технология, позволяющая создавать газочувствительные пленки на основе сетчатых полупроводниковых композитов. Поэтому цель данной работы — развитие модельных представлений газочувствительности пленок на основе SiO₂—SnO₂, полученных посредством золь-гель-технологии.

Современные представления о природе проводимости оксидных полупроводников основаны на зонной теории. Преимущественно ионный характер химических связей определяет большую ширину запрещенной зоны ΔE и сравнительно низкую подвижность носителей заряда. Донорные и акцепторные уровни могут создаваться не только примесями, но и отклонениями от состава стехиометрии — анионными и катионными вакансиями, которые представляют собой особые химические центры, участвующие в реакциях. Анионные вакансии играют роль доноров, а катионные — ак-

цепторов. Их энергии ионизации определяются соответственно типом аниона и катиона данного соединения:

$$0 \rightarrow e^- + h^+ + \Delta E, \Delta E = 3,56 \text{ эВ};$$

$$2\text{O}_0 \rightarrow 2V_{\text{O}} + \text{O}_2 + \Delta H_{\text{O}}, \Delta H_{\text{O}} = 1,54 \text{ эВ};$$

$$\text{Sn}_{\text{Sn}} + V_i \rightarrow \text{Sn}_i + V_{\text{Sn}} + \Delta H_{\text{Sn}}, \Delta H_{\text{Sn}} = 6,5 \text{ эВ};$$

$$V_{\text{O}} \rightarrow V_{\text{O}}^+ + e^- + E_{\text{O}}, E_{\text{O}} = 0,75 \text{ эВ}; \quad (1)$$

$$\text{Sn}_i \rightarrow \text{Sn}_i^+ + e^- + E_{\text{Sn}_i}, E_{\text{Sn}_i} = 1,8 \text{ эВ};$$

$$V_{\text{Sn}} \rightarrow V_{\text{Sn}}^- + h^+ + E_{\text{Sn}}, E_{\text{Sn}} = 2,1 \text{ эВ},$$

где e^- — электрон в зоне проводимости; h^+ — дырка в валентной зоне; ΔH — энтальпии соответствующих реакций; E — энергии образования соответствующих дефектов; V_{Sn} — вакансии в подрешетке олова; O_0 — атом кислорода в решетке кислорода; Sn_{Sn} — атом олова в подрешетке олова; V_i — междоузлие; Sn_i — атом олова в междоузлии; V_{O} — вакансии в подрешетке кислорода; V_{O}^+ — ионизированная вакансия в подрешетке кислорода; Sn_i^+ — ионизированный атом олова, находящийся в междоузлии; V_{Sn}^- — ионизированная вакансия в подрешетке олова.

В SnO₂ существуют донорные уровни с энергиями активации 0,21, 0,33, 0,52, 0,6, 0,72 эВ [1]. У пленочных образцов SnO₂ донорные уровни, как правило, неглубоки. Значения их энергий активации не более 0,15 эВ и тем меньше, чем выше концентрация. При концентрации порядка 10^{19} см^{-3} уровни смыкаются в примесную зону, которая при

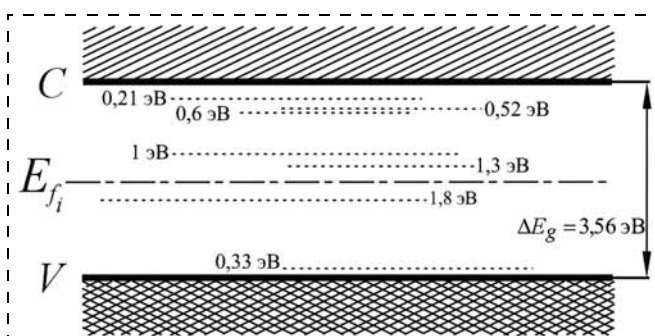


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма SnO₂

увеличении концентрации до 10^{20} см^{-3} перекрывается с зоной проводимости. На энергетической зонной диаграмме монокристаллов SnO_2 (рис. 1) приведены следующие уровни [2]:

- стабильный полностью скомпенсированный уровень электронных ловушек, лежащий на уровне 0,21 эВ ниже дна зоны проводимости;
- стабильный уровень дырочных ловушек, лежащий на уровне 0,33 эВ над потолком валентной зоны, который при низких температурах может выступать как центр сенсibilизации;
- два важных уровня электронных ловушек: более мелкий полностью скомпенсирован и обычно находится на расстоянии 0,52 эВ под зоной проводимости, более глубокий (частично скомпенсирован) на расстоянии 0,6 эВ под зоной проводимости;
- другие дискретные уровни лежат на расстоянии 1, 1,3, 1,8 эВ от дна зоны проводимости.

Нелегированный SnO_2 обладает только электронным типом проводимости, а также имеет двустороннюю область гомогенности (рис. 2) [3]. На данном рисунке кривая $n = p$ подразумевает компенсацию донорных и акцепторных примесей. Выше нее находится дырочный полупроводник, а ниже — электронный. Видно, что для всех отклонений от стехиометрии δ диоксид олова обладает только электронным типом проводимости. Для анализа проводимости диоксида олова необходимо рассчитать равновесные концентрации дефектов в кластерах диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии. Как следует из уравнений (1), подавляющий вклад в проводимость вносят ионизованные вакансии кислорода. Энергия образования других дефектов много больше, чем энергия образования кислородных дефектов по Шоттки.

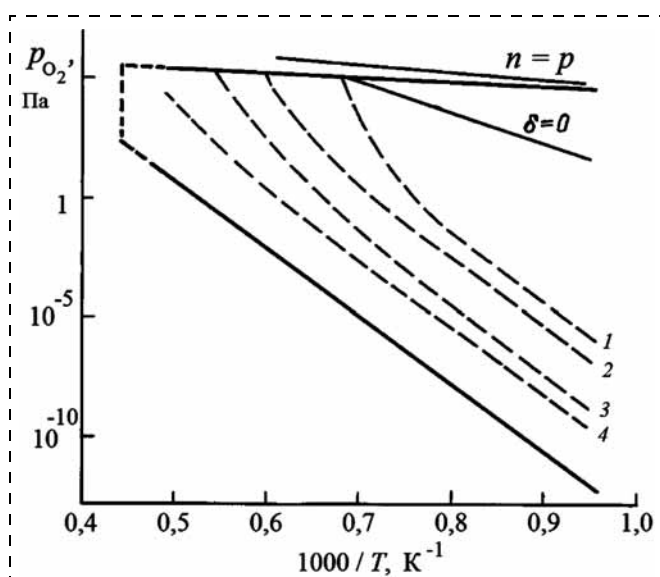


Рис. 2. Диаграмма состояния диоксида олова:

1 — $\delta = 10^{-6,75}$; 2 — $\delta = 10^{-6}$; 3 — $\delta = 10^{-4,5}$; 4 — $\delta = 10^{-3}$

Образование дефектов в объеме кристалла сопровождается ростом энтропии

$$S = k \ln W, \quad (2)$$

где W характеризует термодинамическую вероятность, равную числу способов, которыми может быть реализовано данное состояние системы; k — постоянная Больцмана. Число способов, которыми n_V вакансий могут быть распределены по N узлам, выражается формулой

$$W = \frac{N!}{(N - n_V)! n_V!}. \quad (3)$$

Используя формулу Стирлинга, преобразуем выражения (2) и (3) к виду

$$S = k(N \ln N - (N - n_V) \ln(N - n_V) - n_V \ln n_V). \quad (4)$$

Если на образование одного дефекта по Шоттки затратить энергию E_{def} , то внутренняя энергия кристалла увеличится на $n_V E_{def}$. Тогда выражение для свободной энергии запишется в виде

$$F = n_V E_{def} - kT \times [(N \ln N - (N - n_V) \ln(N - n_V) - n_V \ln n_V)], \quad (5)$$

где T — температура.

Найдем концентрацию дефектов из условия $\frac{\partial F}{\partial n_V} = 0$. Тогда число термодинамических вакансий, равное концентрации доноров N_D , находится как

$$N_D = n_V = N \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT}\right). \quad (6)$$

В уравнении (6) предэкспоненциальным множителем является концентрация узлов в диоксиде олова. Для поликристаллического материала этот параметр определяется плотностью вещества ρ_0 , молярной массой M и вычисляется из уравнения

$$N = \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро.

При выращивании газочувствительных пленок золь-гель-технологией уравнение (7) неприменимо из-за фрактальной организации кластеров диоксида олова (рис. 3, см. третью сторону обложки).

Плотность фрактального агрегата ρ рассчитывается по формуле

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D}, \quad (8)$$

где R — радиус кластера; r_0 — радиус молекулы гидроксида олова, осажденной из раствора $(\text{Sn}(\text{OH})_2)$,

$\text{Sn}(\text{OH})_4$; D — фрактальная размерность кластера (для агрегата Виттейна-Сендера (рис. 3, а, $D = 2,5$). С учетом формул (1), (6) и (7) концентрация ионизованных дефектов кислорода в кластере в зависимости от температуры и размеров равна

$$N_D = n_V = \frac{\rho_0 N_A}{M} \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_O}{kT}\right) \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D}, \quad (9)$$

где E_O — энергия ионизации вакансии кислорода. Для кластеров размером 50, 200 и 600 нм в диапазоне температур 1000...1300 К результаты расчета по уравнению (9) представлены на рис. 4.

Проанализируем механизм газочувствительности собственного диоксида олова. Наибольший интерес представляют газы-восстановители, такие как пары этанола и ацетона, метан, угарный газ и многие другие. Их адсорбция на поверхности полупроводника приводит к следующим эффектам [4]:

- молекулы или атомы газа-восстановителя адсорбируются на поверхности полупроводников n -типа в качестве доноров, инжектируя электроны в объем. Адсорбция может сопровождаться диссоциацией или разложением молекул;
- молекулы газа при адсорбции уничтожают вакансии кислорода на поверхности полупроводника через окислительно-восстановительные реакции. В этом случае концентрация доноров как на поверхности, так и в объеме изменяется, в том числе вследствие диффузии вакансий в объем полупроводника;
- газ-восстановитель вступает в реакцию на поверхности полупроводника с хемосорбированным кислородом, возвращая локализованные электроны в зону проводимости.

Вклад каждого механизма задается различными условиями: рабочей температурой, составом газовой среды, условиями синтеза, типом контактов и многими другими. Однако, как показали исследования, ни реконструированная поверхность природ-

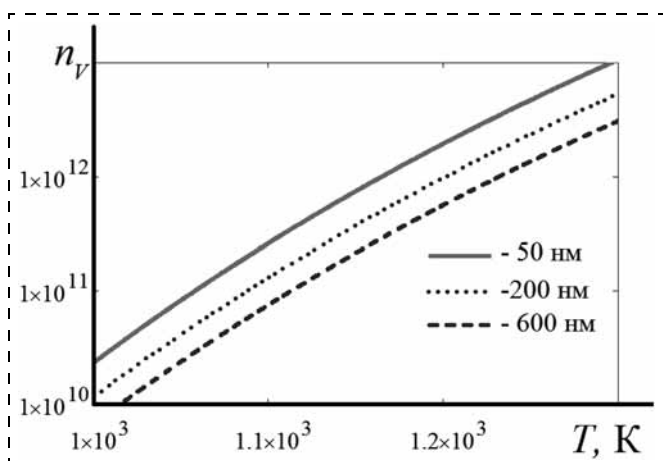


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации ионизованных вакансий кислорода в кластерах диоксида олова различных размеров

ного оксида олова, ни стехиометрическая поверхность не имеют поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Следовательно, поверхность нелегированного стехиометрического SnO_2 не содержит хемосорбированные ионы, в том числе ионы кислорода. Кислород может адсорбироваться только тогда, когда отрицательный заряд его ионов компенсируется ионизованными объемными донорами в приповерхностной области полупроводника. Такие доноры образуются в нестехиометрических слоях SnO_2 вследствие объемных вакансий кислорода.

Поэтому для нелегированного диоксида олова основной вклад в хеморезистивный эффект вносят последние процессы [6]. Однако вакансии на поверхности диоксида олова, в отличие от других полупроводниковых материалов, не являются донорами. Они становятся таковыми только при диффузии в глубь материала, которая интенсивно протекает при температурах 550...700 К. Поэтому в дальнейшем будем оценивать все процессы на поверхности и в объеме SnO_2 при температуре 600 К [7].

Таким образом, чтобы получить зависимость изменения сопротивления сенсора на основе SnO_2 , необходимо знать соотношение между парциальным давлением кислорода в среде и плотностью адсорбированных молекул кислорода на единицу площади N_O . Уравнение баланса адсорбированного кислорода имеет вид [8]

$$\alpha p(1 - \theta) = v^0 \theta^0 \exp\left(-\frac{Q^0}{kT}\right) + v^- \theta^- \exp\left(-\frac{Q^-}{kT}\right) + v^{2-} \theta^{2-} \exp\left(-\frac{Q^{2-}}{kT}\right) + \dots, \quad (10)$$

где α — кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра, равный $\frac{\kappa s_0}{\sqrt{2\pi m k T}}$, где κ — коэффициент прилипания молекул газа к поверхности; s_0 — эффективная площадь адсорбированного атома; m — масса молекулы газа; k — постоянная Больцмана; T — температура; θ — степень покрытия поверхности полупроводника различными формами кислорода, определяемая как $\frac{N_O}{N_s}$, где N_s — максимальное возможное число центров адсорбции на единицу поверхности; p — парциальное давление кислорода в среде; v — частота фононов для всех форм адсорбированного кислорода; Q^0 , Q^- , Q^{2-} — теплоты адсорбции нейтральной, однократно и двукратно ионизированных форм кислорода.

Используя уравнение (10) и уравнение электронейтральности полупроводника

$$N_D V = n V + N_O^- S, \quad (11)$$

где V — объем полупроводникового сферического агрегата; S — площадь агрегата; N_O^- — поверхно-

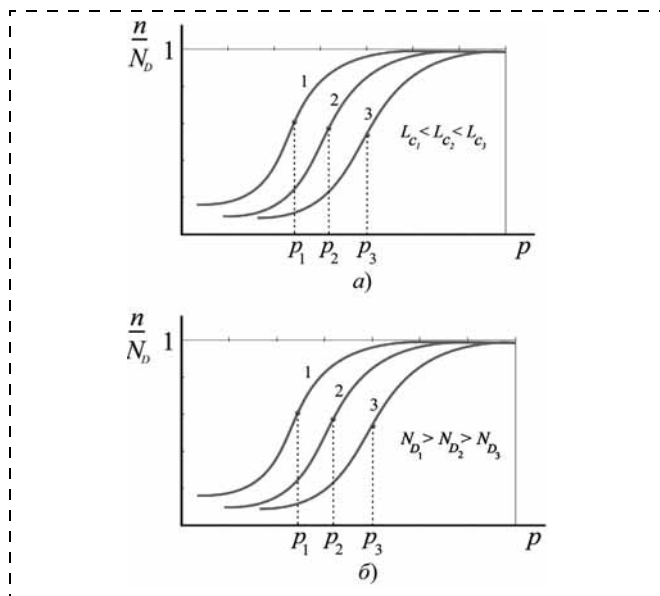


Рис. 5. Зависимость концентрации носителей заряда от парциальных давлений газов:

а — для различных размеров кластеров; б — для различных концентраций вакансий кислорода

стная плотность кислорода; n — концентрация электронов в объеме, получим соотношение между парциальным давлением газа-восстановителя p_d и концентрацией носителей заряда:

$$p_d = \frac{-p_a n^2 + \eta_1 n + \eta_2}{2n_a n^2 - \eta_3 n - \eta_4} n, \quad (12)$$

где $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ — константы, зависящие от условий синтеза; p_a — парциальное давление кислорода в среде.

Константы η уравнения (12) зависят от таких величин, как размер зерна L_c , а также концентрации доноров N_D . Численное моделирование (12) показывает, что с ростом размера зерна область мак-

симальной чувствительности, определяемой максимальным изменением концентрации при изменении парциального давления газа-анализатора, смещается в область больших давлений газов (рис. 5, а). Рост же концентрации носителей заряда — доноров — приводит к смещению максимальной чувствительности в область низких давлений газов (рис. 5, б).

Таким образом, разработана модель газочувствительности сетчатых нанокомпозитов на основе вакансионного механизма и хемосорбционных процессов на поверхности пленок $\text{SiO}_2\text{—SnO}_2$, синтезированных методами золь-гель-технологии.

Список литературы

1. Вайнштейн В. М., Фистуль В. И. Широкозонные окисные полупроводники // Итоги науки и техники. Серия: Электроника и ее применение. 1973. Т. 4. С. 108—152.
2. Бурбулевичус Л. И., Вайнштейн В. М. Исследование структурных, электрических и оптических свойств пленок SnO_2 и In_2O_3 // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 3. С. 551—554.
3. Богданов К. П., Димитров Д. Ц., Луцкая О. Ф., Таиров Ю. М. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 10. С. 1158—1160.
4. Грачева И. Е., Мошников В. А., Пронин И. А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спиноподального распада двух видов // Нанотехника. 2011. № 2 (9). С. 46—54.
5. Аверин И. А., Карпова С. С., Никулин А. С., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 23—25.
6. Аверин И. А., Никулин А. С., Мошников В. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Чувствительный элемент газового сенсора с наноструктурированным поверхностным рельефом // Датчики и системы. 2011. № 2. С. 24—27.
7. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Мульти-сенсорные газовые системы на основе нанотехнологий и перспективы выхода на инновационный рынок // Тр. Междунар. симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 23 мая—31 мая 2011. Т. 2. С. 82—84.
8. Аверин И. А., Печерская Р. М., Пронин И. А. Изучение газочувствительных систем, полученных с помощью золь-гель-технологии, методом спектроскопии импеданса // Тр. Междунар. симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 23 мая—31 мая 2011. Т. 2. С. 84—85.

Информация

МЕЖДУНАРОДНЫЙ МЭМС-ФОРУМ 2013

"МЭМС-ДАТЧИКИ И МАЛОГАБАРИТНЫЕ СИСТЕМЫ. СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ"
25—26 июня 2013, ОАО "Концерн "ЦНИИ "Электроприбор", г. Санкт-Петербург, Россия

Международный программный и Организационный комитеты III Международного МЭМС-Форума приглашают специалистов по техническим и коммерческим вопросам предприятий и организаций, задействованных в сфере разработки, производства или применения (интеграции) микроэлектромеханических систем, экспертов в области МЭС, исследователей, а также ученых, представляющих российские научные организации и образовательные учреждения принять участие с 25 по 26 июня 2013 г. в работе конференции.

Международный МЭМС-Форум 2013 "МЭМС-датчики и малогабаритные системы. Сферы применения" пройдет в Санкт-Петербурге на базе ведущего института России в области высокоточной навигации, гироскопии и морской радиосвязи — ОАО "Концерн "ЦНИИ "Электроприбор". Мероприятие организовано "Русской Ассоциацией МЭМС" в сотрудничестве с ООО "Совтест АТЕ" (Россия), ОАО "Концерн "ЦНИИ "Электроприбор" (Россия), Coventor Inc. (США) и при информационной поддержке европейской Ассоциации предприятий электронной и микросистемной индустрии Silicon Saxony e.V. и компании Maicom Quarz HmbH.

По всем вопросам просим Вас обращаться к Болдовой Олесе Игоревне, главному специалисту по развитию:
Тел.: +7 4712-73-11-13; olesya.boldova@mems-russia.ru; www.mems-russia.ru

Н. И. Мухуров, д-р техн. наук, зав. лаб.,
Государственное научное учреждение "Институт
физики имени Б. И. Степанова Национальной
академии наук Беларуси",
e-mail: n.mukhurov@dragon.bas-net.by

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МИКРОАКТЮАТОР С РАСШИРЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ

Поступила в редакцию 10.09.2012

Предложена конструкция плоскопараллельного электростатического микроактюатора, выполняющего расширенный ряд независимых функций управления и контроля.

Ключевые слова: электростатический микроактюатор, плоскопараллельная конструкция, независимые функции управления и контроля

Введение

Миниатюризация элементов управляющих комплексов привела к созданию и интенсивному расширению спектра электромеханических микросистем (МЭМС), базирующихся на электрических, электронных, механических микроструктурах, формируемых на основе прецизионной интегральной микроэлектронной технологии [1, 2]. В миниатюрных объемах МЭМС успешно сочетаются высокие технико-экономические и эксплуатационные показатели. Это обеспечивает прогрессирующее расширение сферы применения и рост производства изделий МЭМС.

В разработках существенную часть занимают устройства, функционирующие на электростатическом принципе взаимодействия электрических и механических сил, которые характеризуются мизерным потреблением электроэнергии и минимальными габаритными размерами. По такому принципу, в частности, создают плоскопараллельные, консольные, торсионные микрореле объемной и планарной конструкций, микрогирометры, микросканеры, датчики потенциала и др. [3, 4].

В качестве исходных конструктивных материалов в производстве МЭМС используется значительный ряд материалов: кремний и его модификации, варианты полиамида, пермаллоя, композиционных керамико-полимерных материалов. В ассортименте перспективных материалов существенное значение имеет анодный оксид алюминия Al_2O_3 , имеющий высокие электромеханические и технологические свойства, обеспечивающие прецизионность формообразования и прочность при эксплуатации [5].

Прогрессивным направлением дальнейшего развития МЭМС, естественно, является создание

единой конструкции, обеспечивающей выполнение множества функций.

В данной работе предлагается вариант такого микроактюатора, повышающего коммутационные возможности и контроль рабочих параметров.

Конструкция плоскопараллельного микрокластера

Электростатический микроактюатор (ЭСМА) содержит прямоугольные диэлектрические основание 1, якорь 2, крышку 3 (рис. 1), располагающиеся в плоскостях с центральными горизонтальными осями x , z и вертикальной осью y . На внутренней плоскости основания вдоль коротких сторон сформированы буртики 4 высотой t , равной исходному расчетному межэлектродному расстоянию 5. Якорь выполнен жестким, на его коротких сторонах параллельно оси x попарно выполнены упругие консольные держатели 6. Свободные концы держателей 7 размещены над буртиками. Упругость держателей достигается за счет уменьшения их толщины относительно толщины якоря. На внутренней плоскости крышки выполнены два контактных 8 и один опорный 9 выступы, расположенные по схеме равнобедренного треугольника с опорным выступом на оси x и контактными выступами симметрично этой оси (рис. 2). Вдоль оси x параллельно вертикальной оси y симметрично, образуя два канала, установлены цилиндрические металлические штырьки диаметром D : параллельно оси z — штырек 10 неподвижного электрода (НЭ), штырек 11 подвижного электрода (ПЭ), штырек опорный 12 (О), затем в следующей последовательности симметрично оси x по два штырька: штырьки 13 нормально замкнутой цепи (НЗЦ), штырьки 14 нормально разомкнутой цепи (НРЦ), 15 базовых (Б).

Все штырьки выполнены с коническими верхними концами, облегчающими сборку, причем штырьки НЗЦ выше других на 3—5 толщин крышки. Концы штырьков О и НРЦ плоские, выступающие над основанием на $(0,1...0,2)t$, что обеспечивает точность положения включенного якоря. В основании и крышке для штырьков НЭ, ПЭ, НЗЦ и Б предусмотрены соосные штырьковые отверстия 16 диаметром, обеспечивающим стандартную ходовую посадку. Аналогичные штырьковые отверстия выполнены в основании для штырька О и двух штырьков НРЦ. В якоре для обеспечения надежного скользящего электрического контакта со штырьками НЗЦ сформированы клеммы 17 с упругими металлизированными лепестками 18, расположенными вдоль оси x в обратном направлении и имеющими скругленные концы 19. На уровне последних находится центр клеммного отверстия 20 диаметром

$$D_1 = D + 2a + 2b,$$

где a — толщина лепестка; b — ширина щели 21 между лепестком и якорем. Между основанием и крышкой на штырьках НЭ, ПЭ, Б установлены ци-

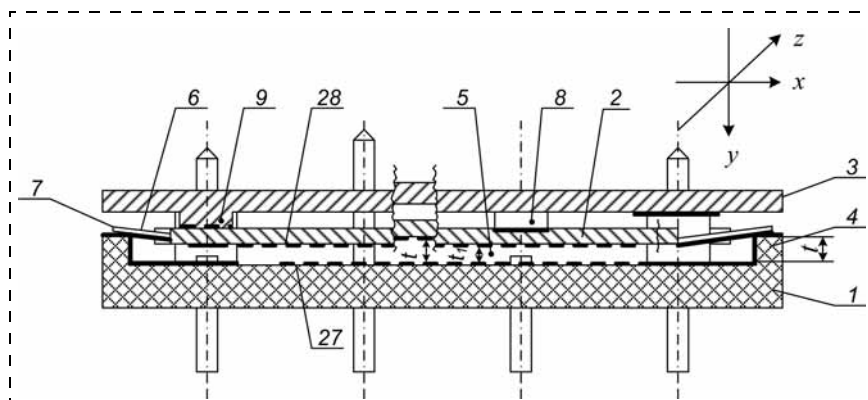


Рис. 1. Продольное сечение по оси симметрии x электростатического микрокластера со схемой координатных осей x, y, z

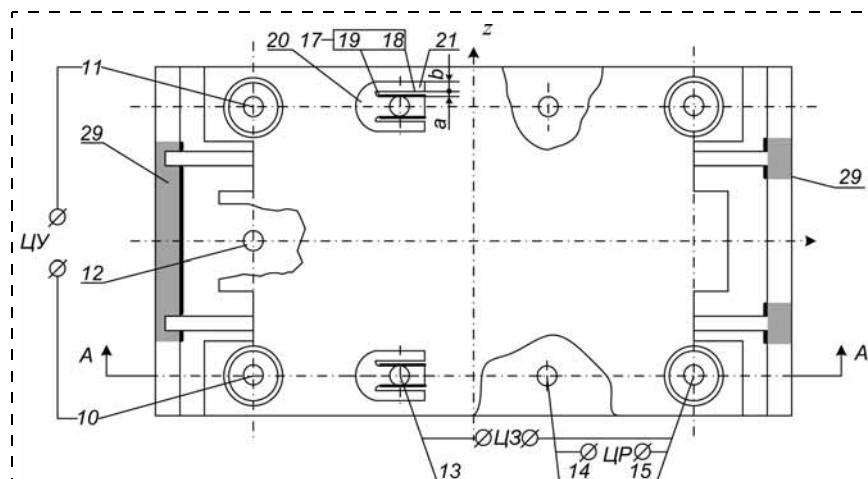


Рис. 2. Вид сверху на электростатический микрокластер со снятой крышкой

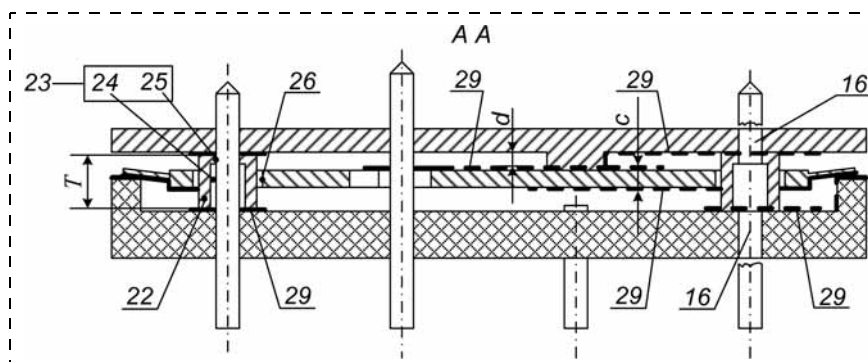


Рис. 3. Сечение AA электростатического микрокластера по осям штырьков

линдрические спейсеры 22 из пластичного металла высотой T , зависящей от t_1 и напряжения срабатывания U по соотношениям

$$T = t_1 + c + d; \quad (1)$$

$$t_1^2(t - t_1) = \frac{\epsilon_0 S U^2}{2K}, \quad (2)$$

где c — толщина напыленного якоря; d — высота выступов крышки; ϵ_0 — электрическая постоянная; S — площадь электрода; K — жесткость держателей (рис. 3). Выбранный диапазон рабочего

межэлектродного расстояния $t_1 = (0,2...0,65)t$ обусловлен тем, что верхний предел учитывает влияние коллапса якоря, который в плоско-параллельных системах наступает при $t_1 = 0,67t$ [5], нижний предел ограничивает влияние на t_1 погрешностей выполнения элементов размерной цепи. По расчетам реализация t_1 в данном интервале дает двукратное изменение напряжения срабатывания U . По оси спейсеров выполнено двухступенчатое отверстие 23, состоящее из направляющего участка 24 высотой $\sim 0,9t$, диаметр которого выполнен по широкоходовой посадке, и контактного участка 25 высотой $\sim 0,1t$ с диаметром по пресовой посадке. В якоре для спейсеров предусмотрены спейсерные отверстия 26 с диаметром по широкоходовой посадке.

На внутренних поверхностях основания и якоря в центральной части сформированы соответственно неподвижный 27 и подвижный 28 электроды (см. рис. 1). Вокруг них, на контактных выступах, над и под спейсерами, на буртиках, на держателях сформированы коммутирующие тонкопленочные токопроводящие дорожки 29, по толщине равные электродам, при этом расположение лепестков в клеммах значительно упрощает конфигурацию дорожки. На обращенных друг к другу сторонах якоря и крышки сформированы тонкопленочные емкостные обкладки.

При сборке штырьки острыми концами устанавливают в основание на технологическом устройстве, обеспечивающем заданную высоту верхних концов, и закрепляют нанесением на нижнюю плоскость основания диэлектрического клея, не требующего подогрева, например эпоксидного. Затем на штырьки НЭ,

ПЭ, два штырька Б направляющим участком надевают спейсеры заданной высоты T . При этом контактный участок пластически деформируется, плотно обжимая штырьки с усилием, гарантирующим надежный и долговечный электрический контакт. На удлиненные штырьки НЗЦ через клеммные отверстия устанавливают якорь, сдвигают их в горизонтальной плоскости x, z настолько, чтобы они вошли в клемму, при этом скругленные концы лепестков совместно с гладкой цилиндрической поверхностью штырьков гарантируют простоту сборки и исключают поломку лепестков, которая нередко случается при осевой сборке в связи с ост-

рыми углами прямоугольного сечения лепестков. Затем якорь надевают на остальные остrokонечные штырьки, сдвигают по оси y к основанию до прикосновения держателей к буртикам, создавая исходное межэлектродное расстояние, равное t . На штырьки НЭ, ПЭ, НЗЦ, Б надевают крышку, вертикально сдвигают ее к основанию до упора в спейсеры, прижимают к ним внешним усилием, обеспечивающим с ними электрический контакт. При этом держатели упруго деформируются, их концы упираются в буртики с реактивной силой P , электрически соединяя подвижный электрод со штырьком ПЭ, а штырьки Б — с дорожками на якоре. Одновременно с этим замыкаются контактные выступы с дорожками на якоре. В таком прижатом положении крышку закрепляют теми же клеями (эпоксидными) при комнатной температуре. В собранном виде обеспечивается надежный электрический контакт штырьков со спейсерами и обкладками, спейсеров с электродами и держателями. В итоге в ЭСМА формируются электрические схемы (см. рис. 2), включающие следующие основные элементы:

- цепь управляющая (ЦУ), содержащая штырек НЭ, спейсер, неподвижный электрод, подвижный электрод, спейсер, штырек ПЭ;
- две цепи управляемых, содержащих нормально замкнутую цепь (ЦЗ), состоящую из штырьков НЗЦ, клемм, контактных выступов, спейсеров, штырьков Б, и нормально разомкнутую цепь ЦР, состоящую из штырьков НРЦ, спейсеров, штырьков Б;
- цепь емкостных обкладок.

В процессе сборки не используют высокотемпературные операции (сварку, пайку и др.), которые обуславливают возникновение термомеханически напряженных зон, приводящих к разрушению деталей при сборке и при дальнейшей работе, особенно при термических и динамических внешних воздействиях, что также способствует расширению функциональных возможностей ЭСМА.

Диэлектрические детали могут быть изготовлены методом электрохимического окисления алюминия и формирования анодного оксида алюминия (Al_2O_3) с последующим нанесением тонкопленочной металлизации посредством вакуумного напыления через маски. Толщина напыленной пленки не превышает 0,3 мкм. Спейсеры высотой T , рассчитанной на требуемое напряжение срабатывания U , изготавливают из тонких лент пластичных металлов (Cu, Al) гальваническим способом.

Функционирование микроактюатора

Первая стадия рабочего цикла начинается с подачи электрических сигналов на штырьки НЗЦ. Затем прикладывается электрическое напряжение U между неподвижным и подвижным электродами через штырьки НЭ и ПЭ, спейсеры, токопроводя-

щие дорожки и рабочий цикл переходит во вторую стадию. Под действием электростатической силы [6]

$$F = \frac{\varepsilon_0 S U^2}{2(t-y)^2} = \frac{\varepsilon_0 S U^2}{2t_f^2}, \quad (3)$$

где y — прогиб якоря, якорь приближается к основанию, дополнительно прогибая держатели, замыкая дорожки на якоре, контактных выступах крышки, прерывая электрическую связь штырьков НЗЦ и Б. При этом лепестки клемм скользят по цилиндрическим штырькам НЗЦ практически без трения в связи с ничтожной шероховатостью поверхностей, т. е. не увеличивают сопротивление силе F . В деформируемых держателях создается реактивная механическая сила P , равная

$$P = Ky, \quad (4)$$

до $y < t/3$ сохраняется равенство

$$F = P. \quad (5)$$

При $y > t/3$ сила F резко возрастает, что создает контактное усилие в нормально-разомкнутом контакте (НРК). Заканчивается вторая стадия рабочего цикла остановкой якоря на торцах расположенных по треугольной схеме штырьков О и НРЦ, обеспечивающих параллельность неподвижного и подвижного электродов при минимальном межэлектродном расстоянии и исключении КЗ между ними в связи с жесткостью якоря. С замыкания штырьков НРЦ и Б рабочий цикл вступает в третью стадию, которая заключается в функционировании устройств нормально разомкнутой цепи. Замыкание штырьков НРЦ и Б осуществляется через спейсеры, дорожки на основании, буртиках, упругих держателях, нижних боковых плоскостях якоря. Работа ЭСМА в циклическом режиме в широком диапазоне частот реально может происходить и при частоте собственных колебаний ω массы подвижных элементов, которые определяются соотношением

$$\omega = \sqrt{\frac{Es}{ml}}, \quad (6)$$

где E — модуль упругости; s — площадь поперечного сечения держателей; m — масса подвижных элементов; l — длина держателей. Совпадение частот колебаний сил F и P приводит к резонансу подвижной массы, который может исказить выходной сигнал относительно поступающего или разрушить конструкцию. Емкость C между обкладками зависит только от действительного изменения расстояния t между подвижными и неподвижными элементами:

$$C = \frac{\varepsilon_0 S}{t-y}. \quad (7)$$

Реакция емкости на изменение выходных импульсов по отношению к входным фиксирует работу ЭСМА в опасной зоне резонанса, т. е. обеспечивает обратную связь. Кинематика в диапазоне резонанса характеризуется увеличением амплитуды

колебаний и симметричностью смещения подвижной массы под действием силы F в одну сторону, под действием силы P — в другую. По результату емкостной реакции выполняется корректировка диапазона частот и механических параметров подвижных элементов.

Рабочий цикл ЭСМА завершается при отключении электрического напряжения U , в результате чего происходит возврат якоря и состояния электрических цепей в исходное положение.

Заключение

Применением спейсеров и сборки деталей в сжатом состоянии обеспечивается надежный постоянный механический и электрический контакт со штырьками и дорожками, исключающий износ и искрение в подвижных соединениях. Рассчитанная высота спейсеров позволяет в широком диапазоне обеспечивать требуемые эксплуатационные параметры при неизменности размеров остальных деталей. Конструкция удваивает количество управляемых цепей и каждый канал в одном цикле может осуществлять коммутацию аппаратуры с различными электрическими характеристиками.

Емкостной контроль предопределяет надежность работы в циклических режимах.

Эти особенности существенно расширяют функциональные возможности электростатических микроактюаторов.

Список литературы

1. **Нано- и микросистемная техника.** От исследований к разработкам / Сб. статей под ред. П. П. Мальцева. — Москва: Техносфера, 2005. 592 с.
2. **Strategic Analysis of the Sensors Market in Europe** Frost & Sullivan, June 2010. — Электронные данные. — URL: www.frost.com.
3. **Chan K. E., Dutton R. W.** Electrostatic Micromechanical Actuator with Extender Range of Travel // MEMS. 2003. Vol. 9, N 3. P. 321—328.
4. **Ефремов Г. И., Мухуров Н. И.** Функциональные возможности электростатических микрореле по результатам моделирования // Труды НТК "Кибернетика и технологии XXI века, РФ. Воронеж, 23—24 окт. 2001. С. 499—508.
5. **Лыньков Л. М., Мухуров Н. И.** Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск: УП "Бестпринт", 2002. 216 с.
6. **Мухуров Н. И.** Алюмооксидные микро-, наноструктуры для микроэлектромеханических систем. Минск: УП "Бестпринт", 2004. 166 с.

УДК 538.945

В. А. Калинин², канд. техн. наук, нач. отдела,
В. В. Пинаев¹, канд. техн. наук, инженер,
А. В. Макарова¹, студент,
e-mail: Nastya-Makarova-2007@yandex.ru,

А. В. Захаров², магистрант, инженер

¹ Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, г. Санкт-Петербург,

² ОАО "Авангард", г. Санкт-Петербург

ФОТОРЕЗИСТЫ ДЛЯ ВСТРЕЧНО-ШТЫРЕВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СИСТЕМ РАДИОЧАСТОТНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ НА ОСНОВЕ АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Поступила в редакцию 27.08.2012

Дан обзор и приведена сравнительная характеристика фоторезистов для технологии "взрывной" фотолитографии в целях получения встречно-штыревых преобразователей (ВШП) систем радиочастотной идентификации (РЧИД) на основе акустоэлектронных элементов на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Выделен фоторезист, удовлетворяющий особенностям изделий на ПАВ. Использование данного метода позволит обеспечить надежный контроль над размерами элементов.

Ключевые слова: РЧИД, ПАВ, ВШП, "взрывная" фотолитография, фоторезист

Введение

Для решения проблем высокоскоростного железнодорожного и автомобильного транспорта на отечественный и зарубежный рынок вводятся системы радиочастотной идентификации (РЧИД) на основе элементов на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Входящие в состав систем считыватели и метки предназначены для автоматической идентификации в реальном масштабе времени транспортных средств и передачи идентификационных кодов в систему автоматического управления (билингую систему учета) для их дальнейшей обработки. Приемопередающая антенна диапазона СВЧ предназначена для приема и передачи сигналов вблизи частоты 2,45 ГГц, что соответствует длине волны, равной 365 нм. В электронной аппаратуре, использующей ПАВ, для возбуждения и детектирования этих волн служат встречно-штыревые преобразователи (ВШП). Одной из наиболее распространенных на сегодняшний момент тонкопленочных технологий при создании ВШП является технология "взрывной" фотолитографии (lift-off lithography).

Технология создания встречно-штыревых преобразователей

ВШП относится к электродному типу преобразователей (рис. 1). На рабочей поверхности пьезоэлектрического кристалла создается жестко соеди-

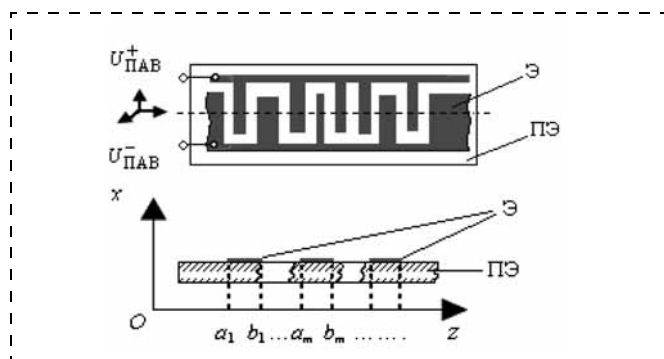


Рис. 1. Встречно-штыревой преобразователь в проекциях на горизонтальную и вертикальную плоскости:
где ПЭ — пьезоэлектрик; Э — электроды ВШП; a_m, b_m — координаты начала и конца m -го электрода (по ширине)

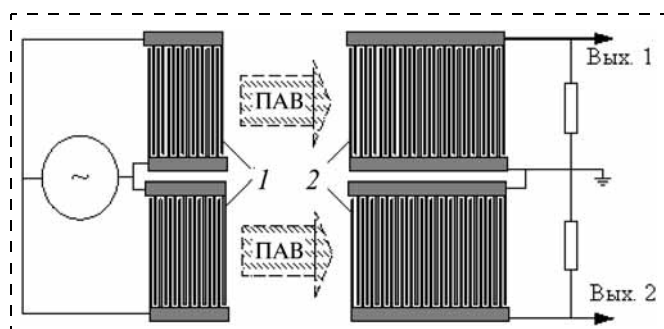


Рис. 2. Схема сенсоров на ПАВ:

1 — встречно-штыревые преобразователи электрического сигнала в ПАВ; 2 — встречно-штыревые преобразователи ПАВ в электрический сигнал

ненная с этой поверхностью решетка штырей из проводящего материала [3].

Принцип действия (рис. 2) такого преобразователя заключается в следующем: когда на преобразователь 1 подается переменное напряжение, в пьезоэлектрическом материале возникают волны механического сжатия и растяжения с частотой переменного напряжения. В том случае, если расстояние между штырями равняется длине волны, то волны от всех штырей оказываются синфазными, т. е. совпадающими по фазе, и усиливают друг друга, что приводит к возникновению ПАВ. Когда волна доходит до электродов 2, она становится причиной возникновения между парой соседних штырей переменного электрического напряжения той же частоты. Колебания напряжения между соседними парами штырей складываются, поэтому напряжение на выходе оказывается наибольшим в случае совпадения их фаз, т. е. когда расстояние между штырями соседних пар равно длине волны [2].

Технология "взрывной" фотолитографии

Импульсом для распространения технологии "взрывной" фотолитографии явилась необходимость формирования металлических токопроводящих дорожек на полупроводниковых и пьезоэлектрических подложках, где использование химического или плаз-

менного травления является нежелательным или несовместимым с технологией и материалами. Другая причина — обеспечение надежного контроля над размерами элементов, так как при использовании химического травления трудно контролировать, например, ширину металлизированных слоев вследствие подтравливания металла под маской фоторезиста.

ВШП наносят методом фотолитографии на хорошо отполированную поверхность тщательно сориентированного пьезоэлектрического кристалла. В качестве материала для ВШП и отражательных структур используют такие металлы, как Al, Au, Cu. При подаче на подобные электродные системы электрических колебаний за счет пьезоэффекта материала подложки возникают механические деформации ее поверхности, что в свою очередь ведет к возбуждению ПАВ.

В технологии "взрывной" фотолитографии на подложку сначала наносится пленка фоторезиста. После процессов экспонирования и проявления в пленке фоторезиста вскрываются участки, где предполагается осуществить металлизацию подложки. Затем вся поверхность, в том числе поверхность пленки фоторезиста, и вскрытые участки покрываются металлом. Следующей стадией является стадия "взрыва", при которой пленка фоторезиста вместе с осажденным на него материалом удаляется с подложки с помощью подходящего растворителя в специальной ультразвуковой ванне (рис. 3).

Разрешение проекционной литографии зависит от длины волны излучения, числовой апертуры, применяемых материалов и многих других факторов. Известно [4], что в стандартной проекционной системе, осуществляющей перенос изображения, фокус объектива (f) является функцией диаметра его входного зрачка (D). Числовая апертура объектива (NA) в среде с показателем преломления определяется как

$$NA = n \sin \theta = \frac{D}{2f},$$

где θ — угол между оптической осью и крайним лучом, попадающим в объектив из фокуса микрообъектива.

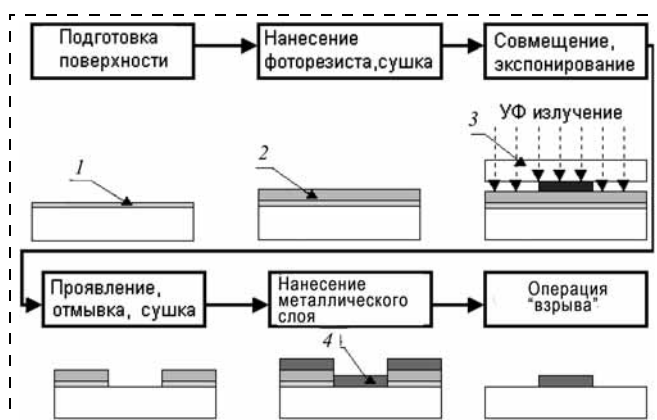


Рис. 3. Схема процесса взрывной фотолитографии:

1 — адгезионный слой; 2 — слой фоторезиста; 3 — фотошаблон; 4 — металлический слой

Характеристики	ФП-05Ф [6]	ФПН-20-ИЗО [6]	AZ5214E [5]	AZnLof 2000 [5]	S1805 [5]	AZ ECI 3000 [5]
Разрешающая способность, мкм	0,5	0,8	0,7	0,8	0,5	0,35
Толщина пленки фоторезиста, мкм	0,45...0,60	0,8...1,2	1,14...1,98	2,0...3,5	0,5...0,8	0,5...4,0
Термостойкость, °С	140	145	130	110	115	110
Устойчивость пленки фоторезиста к проявителю, не менее, мин	25	60	40	50	35	30
Неравномерность толщины пленки, нм, не более	10	10	10	20	15	15
Проявитель	1 %-ный раствор КОН	1 %-ный раствор КОН	AZ 726 MIF	AZ 300 MIF	MF-321	AZ 3000 MIF, 0,5 %-ный раствор NaOH

Числовая апертура является очень важным параметром проекционной оптической системы, так как она во многом определяет значения ее разрешения и глубины фокуса. Одним из фундаментальных законов проекционной литографии является критерий Рэля, в соответствии с которым разрешение проекционной системы (R) определяется дифракционным пределом:

$$R = K_1 \lambda / NA,$$

где λ — длина волны экспонирующего излучения; NA — числовая апертура проекционной системы; коэффициент K_1 ($0 < K_1 < 1$) определяется уровнем технологии конкретного производства. Необходимо отметить, что на современном этапе развития технологии производства КМОП СБИС минимально достигаемое значение $K_1 \approx 0,25...0,35$.

Разрешение улучшается при использовании более коротковолнового экспонирующего излучения и объектива с большой числовой апертурой. Однако это приводит к существенному сокращению глубины фокусировки (DOF), которая обратно пропорциональна квадрату числовой апертуры [4]:

$$DOF = \pm \lambda K_2 / 2(NA)^2,$$

где K_2 — технологический коэффициент ($K_2 > 1$), отличный от K_1 .

Фоторезисты, представленные в таблице, разработаны специально для технологии "взрывной" фотолитографии.

Применение фоторезиста ФП-05Ф в технологии "взрывной" фотолитографии затруднено из-за

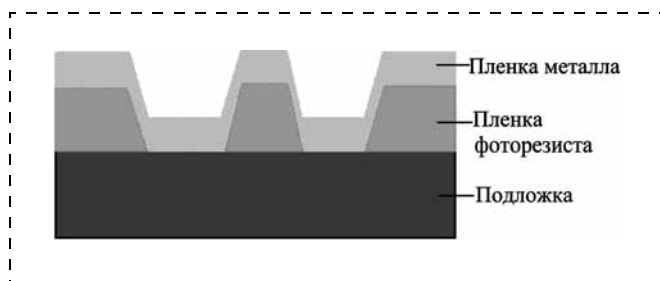


Рис. 4. Образование положительного наклона профиля стенок при использовании положительных фоторезистов

положительного наклона профиля стенок, что обусловлено объемным эффектом (рис. 4) и недостаточной толщиной, которая отрицательно сказывается в процессе "взрыва", так как толщина нанесенного металлизированного слоя превышает толщину фоторезистивной маски, что затрудняет процесс проявления и увеличивает число дефектов топологии.

При использовании фоторезистов ФПН-20-ИЗО, AZ5214E, AZnLof 2000 и S1805 устраняется проблема трудности проведения операции "взрыва" даже в тех случаях, когда нанесенный металлизированный слой превышает толщину фоторезистивной маски и обеспечивается отрицательный наклон профиля стенки (рис. 5).

Применение фоторезистов ФПН-20-ИЗО, AZ5214E, AZnLof 2000 и S1805 затруднено вследствие их неполного соответствия техническим характеристикам, предъявляемым к фоторезисту ФП-05Ф, дороговизны и применению специальных проявителей в процессе создания требуемой топологии, их применение затрудняется вследствие невозможности работы с универсальными проявителями, а также специальными условиями эксплуатации.

Технология изготовления систем РЧИД на ПАВ-метках подразумевает разрешающую способность фоторезиста 0,35 мкм и толщину пленки фоторезиста 0,7 мкм. Следовательно, для исследований должен быть выбран позитивный быстрый фоторезист AZ ECI 3000. Он также адаптирован для повсеместного применения, в том числе благодаря своей стоимости.

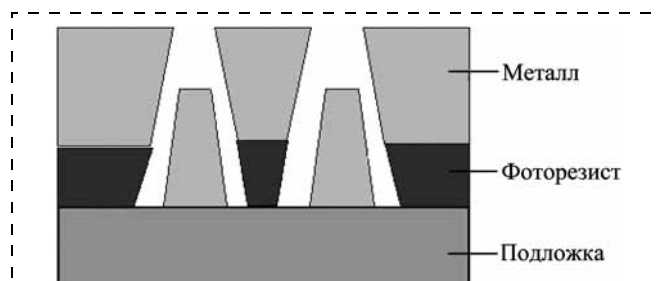


Рис. 5. Толщина металлизированного слоя превышает толщину фоторезистивной маски

Заключение

Попытки решить задачу автоматической идентификации транспорта предпринимаются уже несколько десятилетий. В последние годы все больший интерес вызывают системы идентификации, построенные на базе технологии РЧИД. Уже сегодня представлены РЧИД-приложения для рынка финансовых услуг и обеспечения безопасности, автомобильного и общественного транспорта, небольших магазинов, библиотек, прачечных и медицинских учреждений. Чтобы обеспечивать надежность такой системы, в ходе работы были проведены анализ и сравнение ряда фоторезистов, из которых был выделен фоторезист AZ ECI 3000. Применение данного фоторезиста очень перспективно, поскольку он отвечает всем требованиям, обес-

печивающим использование технологии "взрывной" фотолитографии и работу в целом РЧИД-систем на ПАВ-метках.

Список литературы

1. Thompson B. J. Microlithography. Science and Technology. Taylor & Francis Group, LLC. 2007. 846 p.
2. Дворников А. А., Огурцов В. И., Уткин Г. М. Стабильные генераторы с фильтрами на поверхностных акустических волнах. М.: Радио и Связь. 1983. 136 с.
3. Рычина Т. А., Зеленский А. В. Устройства функциональной электроники и электрорадиоэлементы. М.: Радио и связь, 1989. 352 с.
4. Макачук В. В., Родионов И. А., Цветков Ю. Б. Методы литографии в наноинженерии: учеб. пособие. (Библиотека "Наноинженерия": в 17 кн. Кн. 9). М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. 176 с.
5. URL: <http://micromechanical.com/photoresist/photore-sists.html>
6. URL: http://frast.ru/_production.html

УДК 537.6

С. А. Даниличев, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: saturn08@stream.ru,
С. В. Лебедев, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
Ю. К. Фетисов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Д. В. Чашин, вед. инженер,
e-mail: dchashin@list.ru,
Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики "МГТУ МИРЭА"

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОСНОВЕ КАМЕРТОНА С БИМОРФНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Поступила в редакцию 23.08.2012

Исследован датчик постоянных магнитных полей на основе камертона с биморфными элементами из пьезо-керамики цирконата титаната свинца, возбуждаемый переменным электрическим током. Датчик использует силу Ампера, пьезоэффект и резонанс акустических колебаний камертона для повышения чувствительности. Датчик имеет чувствительность до $450 \text{ В}/(\text{А} \cdot \text{Тл})$ и линейную зависимость выходного напряжения от тока и магнитной индукции в диапазоне от $\sim 10^{-6}$ до $0,3 \text{ Тл}$.

Ключевые слова: датчик магнитного поля, сила Ампера, пьезоэффект, цирконат-титанат свинца

Введение

Резонансные пьезоэлектрические (ПЭ) датчики для регистрации постоянного магнитного поля используют комбинацию силы Ампера, пьезоэффекта и акустического резонанса [1]. На проводник длиной L с текущим по нему переменным током I в магнитном поле B действует сила Ампера $F_A \sim LIB$, эта сила пе-

редается ПЭ структуре, которая, вследствие пьезоэффекта, генерирует электрическое напряжение u , пропорциональное магнитной индукции B . При совпадении частоты тока f с частотой акустического резонанса структуры механические деформации в пьезоэлектрике и амплитуда и напряжения возрастают в Q (добротность) раз.

В работе [2] описан датчик магнитного поля в форме радиально поляризованного пьезокерамического кольца с электродами на внутренней и внешней образующих кольца. Один из электродов кольца был разрезан и служил одновременно токовым проводником. При частоте тока $\sim 60 \text{ кГц}$, равной частоте радиальных акустических колебаний кольца, датчик продемонстрировал чувствительность $u/(IB) \sim 2 \text{ В}/(\text{А} \cdot \text{Тл})$. Показано [3], что кольцевой ПЭ датчик можно возбуждать бесконтактным образом, индуцируя в электродах кольца ток с помощью переменного магнитного поля. В работе [4] описан датчик поля, использующий изгибные колебания биморфной пьезокерамической структуры в форме пластины, закрепленной на одном конце. Датчик возбуждался текущим по среднему электроду структуры переменным током с частотой $\sim 1 \text{ кГц}$ и имел чувствительность $\sim 100 \text{ В}/(\text{А} \cdot \text{Тл})$. Недостатками датчика являются значительное изменение резонансной частоты с увеличением B и нелинейность зависимостей $u(B)$ и $u(I)$, обусловленные нелинейностью изгибных колебаний структуры.

Целью настоящей работы являлось исследование резонансного ПЭ датчика магнитного поля в форме камертона с биморфными пьезокерамическими элементами. Использование резонансной системы камертонного типа, обладающей более высокой акустической добротностью, чем отдельная пластина, позволяет, как будет показано, увеличить чувствительность датчика и линеаризовать его характеристики.

Конструкция датчика

Конструкция датчика схематически показана на рис. 1, а (см. третью сторону обложки), а внешний вид макета — на рис. 1, б (см. третью сторону обложки). Датчик содержит две монолитные биморфные пьезоэлектрические пластины, изготовленные методами пленочной керамической технологии из цирконата-титаната свинца состава ЦТС-46 с температурой спекания 950 °С. Каждая пластина состоит из двух слоев ЦТС и электродов, один из которых расположен между слоями, а два других — на внешних поверхностях слоев. Длина слоев составляла 28 мм, ширина $a = 4$ мм и толщина $h/2 = 0,1$ мм. Толщина Pd—Ag-электродов не превышала 3 мкм. Слои ЦТС поляризовали навстречу друг другу, прикладывая к электродам напряжение 200 В и затем охлаждая до комнатной температуры. Один конец каждой пластины приклеен эпоксидным клеем к основанию из поликора толщиной 1 мм, так что длина свободной части пластин составляла $L = 23$ мм. Датчик помещали между полюсами электромагнита в однородное поле с магнитной индукцией $B = 0...3$ Тл, параллельное плоскости слоев и перпендикулярное длинной оси пластин. Через средние электроды биморфов пропускали переменный ток от внешнего генератора $I(f) = I \cos(2\pi ft)$ с амплитудой $I = 0...50$ мА и частотой $f = 10$ Гц...10 кГц. Регистрировали зависимости напряжения u , генерируемого одной биморфной пластиной при пропускании тока через средний электрод этой пластины или структурой в целом при пропускании тока через средние электроды обеих пластин при параллельном или последовательном соединении их внешних электродов, от частоты f , амплитуды тока I и индукции поля B .

Измеренные характеристики датчика

На рис. 2 приведена зависимость напряжения с датчика при параллельном соединении внешних электродов пластин от частоты возбуждающего тока. В случае встречного направления токов через средние электроды элементов датчика силы Ампера действуют также навстречу друг другу и приводят к изгибу пластин в противоположные стороны. Пик напряжения $u_1(f_1) = 0,92$ В с центральной частотой $f_1 = 0,203$ кГц соответствует, как будет показано ниже, возбуждению в структуре колебаний камертонного типа. При противофазных колебаниях пластин центр масс камертона не смещается и передача механической энергии в точке крепления пластин мала. Это обеспечило добротность колебаний камертона $Q = 145$, превосходящую добротность колебаний одиночной пластины $Q = 49$ в ~3 раза.

На рис. 3 показаны зависимости напряжения u_1 с датчика от магнитной индукции B при параллельном и последовательном соединении внешних электродов пластин. Для сравнения там же приведена аналогичная зависимость для одиночного биморфа. Видно, что u_1 при параллельном соединении пластин в ~2,5 раза, а при последовательном

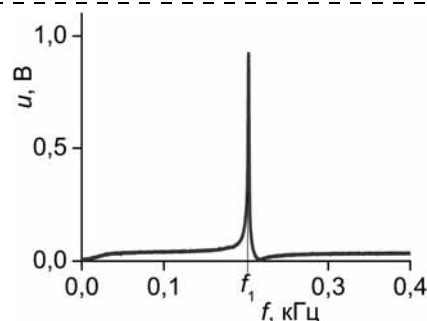


Рис. 2. Зависимость напряжения u с датчика от частоты f возбуждающего тока при параллельном соединении пластин, $B = 0,1$ Тл, $I = 40$ мА

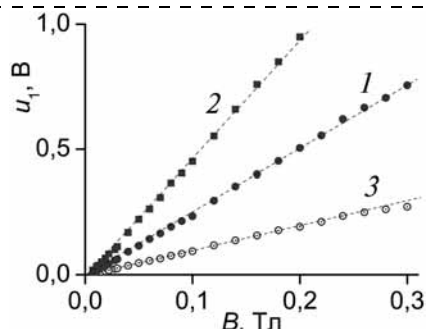


Рис. 3. Зависимость напряжения u_1 с датчика от поля B :

1 — при параллельном, 2 — при последовательном соединении пластин, 3 — для одиночной пластины, $I = 10$ мА. Штриховые линии — линейная аппроксимация данных

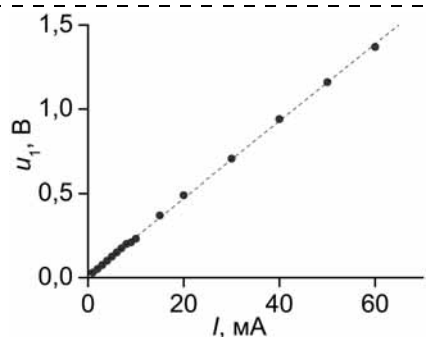


Рис. 4. Зависимость напряжения u_1 с датчика от тока I при параллельном соединении пластин, $B = 0,1$ Тл

соединении — в ~5 раз превышает напряжение с одиночного биморфа. Увеличение напряжения с датчика обусловлено более высокой добротностью структуры камертонного типа и суммированием напряжений при последовательном соединении пластин. С увеличением магнитной индукции B частота резонанса f_1 камертона практически не изменялась. Зависимость $u_1(B)$ для камертонного датчика в исследованном диапазоне полей имела практически линейный вид, в отличие от нелинейной зависимости для одиночной биморфной пластины, которая насыщается при увеличении поля и тока [4].

На рис. 4 приведена зависимость напряжения u_1 с датчика от тока I при параллельном соединении внешних электродов пластин и $B = 0,1$ Тл. Зависимость также имеет линейный вид, что свидетельству-

ет о линейности механических колебаний структуры в рассматриваемом диапазоне токов, в отличие от зависимости для структуры, приведенной в работе [4].

Расчет характеристик датчика

Резонансную частоту датчика найдем, используя формулу для частоты низшей моды изгибных колебаний одиночной пластины прямоугольного сечения длиной L , закрепленной на одном конце [5]:

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\alpha_1}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{YJ}{\gamma A}} = \frac{\alpha_1^2}{4\pi\sqrt{3}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{Y}{\gamma}}, \quad (1)$$

где Y и γ — модуль Юнга и плотность материала пластины; $J = ah^3/12$ — момент инерции поперечного сечения относительно нейтральной оси; $A = ah$ — площадь поперечного сечения пластины; a , h и L — ширина, толщина и длина пластины соответственно; $\alpha_1 = 1,875$ — коэффициент для низшей моды изгибных колебаний. Подставив в формулу (1) параметры ЦТС-46 ($Y = 7 \cdot 10^{10}$ Н/м², $\gamma = 7,7 \cdot 10^3$ кг/м³) и размеры биморфной пластины, получаем частоту основной моды изгибных колебаний $f_1 = 0,184$ кГц, хорошо совпадающую с измеренной.

Амплитуда генерируемого датчиком напряжения на частоте резонанса находится путем совместного решения уравнений упругости и уравнений связи деформаций с электрическим полями в пьезоэлектрике [6]. В случае параллельного соединения внешних электродов пластин датчика амплитуда генерируемого напряжения равна амплитуде напряжения с одиночной биморфной пластины и определяется формулой [4]

$$u_1 = Q \frac{d_{31}}{2\epsilon\epsilon_0} \frac{L^2}{ah} IB, \quad (2)$$

где d_{31} — пьезоэлектрический модуль пьезоэлектрика; ϵ — диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная. Подставляя в выражение (2) параметры ЦТС-46 ($\epsilon = 2000$, $d_{31} = 190 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н), соответствующие эксперименту размеры пластин структуры, измеренную добротность камертона $Q = 145$, $I = 40$ мА и $B = 0,1$ Тл, получаем значение $u_1 \approx 2$ В, согласующееся с данными рис. 2.

Чувствительность датчика определяется по наклону линейных зависимостей на рис. 3 и рис. 4 и равна $u/(IB) = 240$ В/(А·Тл). Оценка по формуле (2) дает для чувствительности значение ~ 500 В/(А·Тл), также удовлетворительно согласующееся с измеренным. При последовательном соединении пластин чувствительность датчика возрастала примерно в 2 раза, до ~ 460 В/(А·Тл).

Магнитная индукция минимального измеряемого датчиком магнитного поля B_m оценим из условия равенства силы Ампера, действующей на от-

дельную пластину со стороны поля B_m , силе взаимодействия между двумя пластинами с текущими по ним токами. При $I \sim 10$ мА и расстоянии между пластинами ~ 1 мм расчет дает $B_m \sim 10^{-6}$ Тл.

Чувствительность предлагаемого датчика можно повысить, а магнитную индукцию минимального регистрируемого поля уменьшить еще на 1...2 порядка за счет оптимизации размеров биморфных пластин, использования пьезоэлектриков с большим пьезомодулем (например, магниониобата-титаната свинца), вакуумирования камертонной структуры для увеличения добротности колебаний и применения методики синхронного детектирования для регистрации сигнала.

Заключение

Таким образом, в работе изготовлен резонансный ПЭ датчик постоянного магнитного поля в форме камертона с биморфными пьезокерамическими элементами из цирконата-титаната свинца. Для измерения поля датчик использует комбинацию силы Ампера, пьезоэффекта и акустический резонанс камертона. Применение камертона с акустической добротностью ~ 149 , в несколько раз превышающей добротность изгибных колебаний одиночной пьезокерамической пластины, позволило увеличить чувствительность датчика и получить линейную зависимость выходного напряжения от магнитной индукции. Чувствительность датчика составила ~ 240 В/(А·Тл) при параллельном и ~ 460 В/(А·Тл) при последовательном соединении пластин камертона, а магнитная индукция минимального регистрируемого поля $\sim 10^{-6}$ Тл. Датчики описанного типа могут составить конкуренцию широко распространенным датчикам на основе эффекта Холла.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 11-02-12241-офи-м-2011. Авторы выражают благодарность Сегала А. Г. за предоставление биморфных пьезоэлектрических пластин.

Список литературы

1. Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. Датчик магнитного поля. Патент на полезную модель № 83139 от 02.03.2009, зарегистрирован 20.05.2009.
2. Крыканов И. М., Коплик А. Б., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В. Датчик постоянного магнитного поля на основе пьезоэлектрического кольца // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 19—25.
3. Fetisov Y. K., Chachin D. V., Srinivasan G. Piezoinductive effects in a piezoelectric ring with metal electrodes // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 044103.
4. Чашин Д. В., Лебедев С. В., Сегала А. Г., Итальянцев А. Г., Фетисов Ю. К., Горнев Е. С. Пьезоэлектрический датчик магнитного поля на основе планарной биморфной структуры с током // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4 (129). С. 45—48.
5. Тимошенко С. П. Колебания в инженерном деле. М.: Физматлит. 1959. 439 с. [Timoshenko S. Vibration problems in engineering. Toronto. D. Van Nostrand comp. Inc. 1955].
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.

В. А. Бузановский, д-р техн. наук, технический писатель,
e-mail: vab1960@rambler.ru,
ЗАО "КОМПАНИЯ БЕЗОПАСНОСТЬ",
г. Москва

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ НАНОСЕНСОРОВ С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Поступила в редакцию 27.08.2012

Проведена систематизация газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров. Продемонстрированы аналитические возможности названных устройств. В частности, отмечена способность к определению большого числа органических и неорганических соединений. Выявлен ряд закономерностей, в том числе показано влияние конструкции чувствительных элементов на метрологические характеристики наносенсоров. Определены направления улучшения метрологических характеристик устройств.

Ключевые слова: газовый химический наносенсор, чувствительный элемент, полимер, конструкционная характеристика, метрологическая характеристика

Создание газовых химических наносенсоров является сравнительно новым направлением науки и техники, развивающимся на стыке материаловедения и аналитического приборостроения. Несмотря на новизну данного направления к настоящему времени накоплены обширные сведения о разработанных устройствах. Анализ этой информации свидетельствует о многообразии подходов к построению наносенсоров. В частности, их чувствительные элементы изготавливают на основе различных материалов — углеродных нанотрубок, полимеров, металлов, оксидов металлов и др. [1–5].

В работе [6] проведена систематизация газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок, рассмотрены аналитические возможности названных устройств, отмечены существующие закономерности. Цель предлагаемой публикации — попытаться систематизировать, оценить аналитические возможности и закономерности газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров.

Результаты анализа конструкционных особенностей указанных устройств позволяют разделить

их на три группы — наносенсоры, чувствительные элементы которых имеют покрытие:

- только из полимера (группа 1);
- из полимера с нанесением слоя другого материала (группа 2);
- из композитного материала на основе полимера (группа 3).

Покрытие чувствительных элементов устройств группы 1 выполняется из полипиррола, политетрафторэтилена, полианилина, поли-о-анизида, полиимида, полиэтиленimina, эпоксидного акрилата, полиметилметакрилата, поли-2-гидроксиэтилметакрилата, поли-2-акриламида-2-метилпропансульфоната, гетерополисилоксана, полидиметилсилоксана, поли-тиофена, поли-3-гексилтиофена, поли-3,4-этилендиокситиофена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, поли-4-винилбензилхлорида и др. [7, 8].

Например, наносенсор с чувствительным элементом, содержащим покрытие из наночастиц полипиррола, был разработан для определения диоксида азота и сероводорода. Средний размер наночастиц названного полимера составлял 30 нм. В состав устройства входил измерительный преобразователь поверхностных акустических волн вида "линия задержки". В качестве пьезоэлектрического материала использовался кварц. Резонансная частота акустических волн составляла 123,56 МГц. При комнатной температуре чувствительного элемента воздействие диоксида азота с концентрацией 0,0015 % сопровождалось уменьшением частоты поверхностных акустических волн на 30 Гц, с концентрацией 0,005 % — на 55 Гц, а с концентрацией 0,01 % — на 90 Гц. Контакт с сероводородом с концентрацией 0,01 % обуславливал понижение частоты поверхностных акустических волн на 50 Гц.

Устройства группы 2 можно подразделить на пять подгрупп — наносенсоры, чувствительные элементы которых имеют покрытие из полимера с нанесением слоя:

- другого полимера (подгруппа 2.1);
- металла (подгруппа 2.2);
- углеродных нанотрубок (подгруппа 2.3);
- органического соединения (подгруппа 2.4);
- неорганического соединения (подгруппа 2.5).

Покрытие чувствительных элементов устройств подгруппы 2.1 может содержать слои полистирола и полиэтиленimina или хлорида полидиалилдиметиламмония и полистиролсульфоната. Внешний слой покрытия чувствительных элементов наносенсоров подгруппы 2.2 выполняется из платины, палладия или никеля. Чувствительные элементы устройств подгруппы 2.3 в большинстве случаев имеют покрытие с внешним слоем из многослойных углеродных нанотрубок. Внешний слой покрытия чувствительных элементов наносенсоров подгруппы 2.4 изготавливается из порфирина или порфирина, имеющего в своем составе марганец, а подгруппы 2.5 — из сульфида кадмия [7, 8].

Краткие сведения о конструкционных и метрологических характеристиках устройств перечисленных подгрупп представлены ниже.

Наносенсор подгруппы 2.1 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из слоя нановолокон полистирола и слоя наночастиц полиэтиленimina, был предложен для определения формальдегида. Диаметр нановолокон полистирола составлял от 110 до 870 нм, а размер наночастиц полиэтиленimina — от 50 до 1200 нм. Устройство было оснащено измерительным преобразователем акустических волн вида "дисковый резонатор". Благодаря развитой поверхности массообмена ($\sim 47,25 \text{ м}^2/\text{г}$), а также взаимодействию формальдегида с аминными группами полиэтиленimina наносенсор обладал высокой чувствительностью измерений. При комнатной температуре чувствительного элемента время установления показаний было непродолжительным, а предел обнаружения названного химического соединения соответствовал 0,0003 %.

Наносенсоры подгруппы 2.2, чувствительные элементы которых имели покрытие из слоя наночастиц сополимера 3,4-этилендиокситиофена и тиофен-3-уксусной кислоты, а также слоя наночастиц никеля или палладия, привитых к указанному сополимеру с помощью 4-аминотиофенола, были созданы для определения паров ацетона и толуола. В устройствах применялись кондуктометрические измерительные преобразователи вида "резистор". Предел обнаружения паров ацетона посредством наносенсора с чувствительным элементом, содержащим покрытие со слоем наночастиц никеля, составлял 0,0002 %, а предел обнаружения паров толуола с помощью устройства, чувствительный элемент которого имел покрытие со слоем наночастиц палладия, — 0,001 %. Наносенсоры характеризовались высокой селективностью измерений. Контакт с парами толуола практически не изменял электрическое сопротивление устройства с чувствительным элементом, содержащим покрытие со слоем наночастиц никеля, а с парами ацетона — со слоем наночастиц палладия.

Для определения паров летучих органических соединений был изготовлен наносенсор подгруппы 2.3, чувствительный элемент которого имел покрытие из слоя наночастиц полиуретана и слоя многослойных углеродных нанотрубок. В состав устройства входил кондуктометрический измерительный преобразователь вида "резистор". Наибольшую чувствительность измерений наносенсор проявлял при воздействии паров хлороформа. Контакт с парами этого химического соединения с концентрацией 7 % вызывал увеличение электрического сопротивления устройства в 9 раз. Наблюдалась воспроизводимость результатов измерений. Время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению не превышало нескольких секунд. Пределы обнаружения паров

летучих органических соединений — составляли 0,5 %.

Наносенсоры подгруппы 2.4 с чувствительными элементами, содержащими покрытие из слоя наночастиц хлорида полидиалилдиметиламмония и слоя наночастиц порфирина или порфирина, имевшего в своем составе марганец, были разработаны для определения относительной влажности газообразной среды. Устройства были оснащены измерительными преобразователями акустических волн вида "дисковый резонатор". Наносенсоры демонстрировали линейную зависимость выходного сигнала от относительной влажности среды в диапазоне от 4 до 94 %. Время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению не превосходило 15 с. По сравнению с устройством, чувствительный элемент которого имел покрытие из слоя наночастиц хлорида полидиалилдиметиламмония и слоя наночастиц полистиролсульфоната, наносенсоры обеспечивали более высокую (в $\sim 4,5$ раза большую) чувствительность измерений. Наряду с этим введение в порфирин марганца не приводило к существенному изменению чувствительности измерений влажности среды.

Наносенсор подгруппы 2.5 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из слоя наночастиц полианилина и слоя наночастиц сульфида кадмия, был предложен для определения паров сжиженного нефтяного газа. При комнатной температуре чувствительного элемента воздействие паров указанного газа сопровождалось большим выходным сигналом, чем при контакте с диоксидом углерода или азотом, — воздействие паров сжиженного нефтяного газа с концентрацией 0,104 % обуславливало изменение выходного сигнала на 80 %.

Устройства группы 3 являются более разнообразными. Их можно подразделить на тринадцать подгрупп — наносенсоры, чувствительные элементы которых имеют покрытие из композитного материала на основе:

- двух полимеров (подгруппа 3.1);
- полимера и металла (подгруппа 3.2);
- полимера и оксида металла (подгруппа 3.3);
- полимера и углеродных нанотрубок (подгруппа 3.4);
- полимера и "черного углерода" (подгруппа 3.5);
- полимера и органического соединения (подгруппа 3.6);
- полимера и неорганического соединения (подгруппа 3.7);
- полимера, оксида металла и углеродных нанотрубок (подгруппа 3.8);
- полимера, органического соединения и углеродных нанотрубок (подгруппа 3.9);
- полимера и двух неорганических соединений (подгруппа 3.10);
- двух полимеров и "черного углерода" (подгруппа 3.11);

- трех полимеров (подгруппа 3.12);
- четырех полимеров (подгруппа 3.13).

Заметим, что покрытия чувствительных элементов устройств подгрупп 3.1...3.7 выполняются из материала, состоящего из двух компонентов, подгрупп 3.8...3.12 — из трех компонентов, а подгруппы 3.13 — из четырех компонентов.

В состав композитного материала покрытия чувствительных элементов наносенсоров подгруппы 3.1 могут входить полианилин, поли-3,4-этилендиокситиофен, полистиролсульфонат, полиэтиленимин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и бактериальная целлюлоза. Покрытие чувствительных элементов устройств подгруппы 3.2 создают из композитного материала, включающего золото, палладий, платину, серебро или кобальт. Чувствительные элементы наносенсоров подгруппы 3.3 обладают покрытием из композитного материала, содержащего диоксид олова, моноксид цинка, триоксид индия, триоксид вольфрама, диоксид титана, моноксид палладия или диоксид кремния. В чувствительных элементах устройств подгруппы 3.4 покрытие изготавливают из композитного материала с однослойными или многослойными углеродными нанотрубками, а подгруппы 3.5 — с "черным углеродом". Покрытие чувствительных элементов наносенсоров подгруппы 3.6 выполняют из композитного материала, включающего фенилаланин, ацетат палладия, додецилсульфонат, додецилбензолсульфонат, *p*-толуолсульфонат, 5-сульфосалицилат, камфоросульфоновую кислоту, индиго- или тиюиндиго-краситель, а подгруппы 3.7 — гидросульфит или сульфат магния. Чувствительные элементы устройств подгруппы 3.8 имеют покрытие из композитного материала, содержащего диоксид титана и многослойные углеродные нанотрубки, а подгруппы 3.9 — камфоросульфоновую кислоту и однослойные углеродные нанотрубки или триметилпропан и многослойные углеродные нанотрубки. В чувствительных элементах наносенсоров подгруппы 3.10 покрытие состоит из композитного материала с хлоридом натрия и карбонатом калия, а подгруппы 3.11 — с "черным углеродом". Покрытие чувствительных элементов устройств подгруппы 3.12 выполняют из композитного материала, включающего полианилин, поливинилбутирал и полистиролсульфоновую кислоту, а подгруппы 3.13 — полианилин, поливинилбутирал, полистиролсульфоновую кислоту и полиэтиленоксид [7, 8].

Ниже приведена краткая информация о конструктивных и метрологических характеристиках наносенсоров подгрупп 3.1—3.13.

Так, наносенсор подгруппы 3.1, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе наночастиц поливинилового спирта и наночастиц полианилина, был создан для определения относительной влажности

газообразной среды. В устройстве использовался измерительный преобразователь поверхностных акустических волн вида "линия задержки". Резонансная частота поверхностных акустических волн составляла 433 МГц. При комнатной температуре чувствительного элемента чувствительность измерений относительной влажности среды составляла 2 кГц/ % (в диапазоне от 0,4 до 20 %), 7,4 кГц/ % (при 30 %) и 60 кГц/ % (при 47 %). Наносенсор характеризовался непродолжительным временем установления показаний и возврата показаний к начальному значению, а также воспроизводимостью результатов измерений.

Наносенсор подгруппы 3.2 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полипиррола и наночастиц палладия, был изготовлен для определения аммиака. В состав устройства входил кондуктометрический измерительный преобразователь вида "резистор". При комнатной температуре чувствительного элемента контакт с аммиаком с концентрацией 0,005 % вызывал изменение электрического сопротивления наносенсора на 13,9 %, а с концентрацией 0,2 % — на 58,9 %. Время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению составляли 14 и 148 с. В отличие от устройства, чувствительный элемент которого имел покрытие только из наночастиц полипиррола, наносенсор показал чувствительность измерений в два раза выше. Метрологические характеристики устройства существенно зависели от морфологии материала покрытия чувствительного элемента.

Для определения паров толуола, метилового и этилового спирта был разработан наносенсор подгруппы 3.3 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полиэтиленимина и наночастиц диоксида кремния. Устройство было оснащено измерительным преобразователем поверхностных акустических волн вида "линия задержки". По сравнению с наносенсором, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе наночастиц полиэтиленимина и наночастиц кремния с внешним слоем его диоксида, устройство демонстрировало в 3...5 раз более высокую чувствительность измерений и в 10...40 раз более низкие пределы обнаружения.

Наносенсор подгруппы 3.4 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полипиррола и однослойных углеродных нанотрубок, был предложен для определения аммиака. При комнатной температуре чувствительного элемента воздействие названного химического соединения с концентрацией 0,001 % приводило к изменению выходного сигнала на 26 %, а с концентрацией 0,08 % — на 276 %. Время установления показаний составляло

22 с, а время возврата показаний к начальной величине — 38 с. Чувствительность измерений аммиака в значительной мере зависела от толщины покрытия чувствительного элемента и содержания в нем однослойных углеродных нанотрубок.

Наносенсор подгруппы 3.5, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе наночастиц поли-2-гидроксиэтилметакрилата и наночастиц "черного углерода" (5,5 % (вес.)), был создан для определения паров этилового спирта. В устройстве применялся интерферометрический измерительный преобразователь, фиксирующий изменение толщины покрытия чувствительного элемента при его объемном расширении ("набухании") в результате контакта с парами указанного химического соединения. Измерения проводились на длине волны 660 нм. Наносенсор обладал диапазоном измерений от 0,3 до 1,25 %. Воздействие паров этилового спирта с концентрацией 0,3 % обуславливало увеличение толщины покрытия чувствительного элемента на 10 нм, а с концентрацией 1,25 % — на 31 нм. Время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению были очень продолжительными (от 50 до 100 мин и от 300 до 500 мин соответственно). Вместе с тем, в отличие от устройства с чувствительным элементом, содержащим покрытие только из наночастиц поли-2-гидроксиэтилметакрилата, чувствительность измерений паров этилового спирта была выше.

Для определения паров ртути в газообразной среде с переменной влажностью был изготовлен наносенсор подгруппы 3.6, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе нановолокон полипиррола и наночастиц ацетата палладия. В состав устройства входил измерительный преобразователь акустических волн вида "дисковый резонатор". При температуре чувствительного элемента 28 °С контакт с парами ртути с концентрацией 10,55 мг/м³ (при относительной влажности среды 38 %) характеризовался временем установления показаний ~45 мин. Наносенсор показал стабильность метрологических показателей в течение 50 ч непрерывных лабораторных испытаний.

Наносенсор подгруппы 3.7 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полипиррола и наночастиц гидросульфита, был разработан для определения паров диметилсульфоксида. Устройство было оснащено кондуктометрическим измерительным преобразователем вида "резистор". Наносенсор имел линейный диапазон измерений и позволял определять пары диметилсульфоксида с очень низкими концентрациями. Время установления показаний не превышало 1 с.

Наносенсор подгруппы 3.8, чувствительный элемент которого имел покрытие из нановолокон

целлюлозы, наночастиц диоксида титана и многослойных углеродных нанотрубок, был предложен для определения аммиака. В устройстве использовался кондуктометрический измерительный преобразователь вида "резистор". Чувствительный элемент функционировал при комнатной температуре. Диапазон измерений составлял от 0,005 до 0,05 %. Время установления показаний было непродолжительным. Наблюдалась стабильность метрологических характеристик.

Наносенсор подгруппы 3.9 с чувствительным элементом, содержащим покрытие из композитного материала на основе наночастиц полианилина, наночастиц камфоросульфоновой кислоты и однослойных углеродных нанотрубок, был создан для определения аммиака в воздухе с переменной влажностью. В состав устройства входил кондуктометрический измерительный преобразователь вида "резистор". Воздействие паров воды приводило к компенсационным изменениям в электрическом сопротивлении наночастиц полианилина и наночастиц камфоросульфоновой кислоты, с одной стороны, и однослойных углеродных нанотрубок, с другой. В результате этих компенсационных изменений выходной сигнал зависел от концентрации аммиака в воздухе, но фактически не реагировал на вариации относительной влажности.

Для определения паров воды был изготовлен наносенсор подгруппы 3.10, чувствительный элемент которого имел покрытие из композитного материала на основе наночастиц поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната, наночастиц хлорида натрия и наночастиц карбоната калия. Устройство было оснащено кондуктометрическим измерительным преобразователем вида "резистор". По сравнению с наносенсором с чувствительным элементом, содержащим покрытие только из наночастиц поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната, устройство демонстрировало более высокую чувствительность и линейный диапазон измерений.

Наносенсоры подгруппы 3.11, чувствительные элементы которых имели покрытие из композитного материала на основе наночастиц сополимера винилбензоата и винилового спирта, наночастиц сополимера винил-*p*-толуоата и винилового спирта, а также наночастиц "черного углерода", были разработаны для определения паров толуола, метилового, этилового и изопропилового спирта, гексана, тетрагидрофурана, этилацетата, ацетонитрила, диметилсульфоксида и воды. В устройствах применялись кондуктометрические измерительные преобразователи вида "резистор". Наибольшая чувствительность измерений достигалась при определении паров тетрагидрофурана и этилацетата.

Наносенсоры подгруппы 3.12 с чувствительными элементами, содержащими покрытие из композитного материала на основе нановолокон полианилина, нановолокон полистиролсульфоновой

кислоты и нановолокон поливинилбутирала (23, 60 и 75 % (вес.)), были предложены для определения относительной влажности газообразной среды. В состав устройств входили кондуктометрические измерительные преобразователи вида "резистор". Диапазон измерений относительной влажности среды составлял от 20 до 90 %.

Для определения относительной влажности газообразной среды также были созданы наносенсоры подгруппы 3.13, чувствительные элементы которых имели покрытие из композитного материала на основе нановолокон полианилина, нановолокон полистиролсульфоновой кислоты, нановолокон полиэтиленоксида и нановолокон поливинилбутирала (30, 34, 38 и 41 % (вес.)). Устройства были оснащены кондуктометрическими измерительными преобразователями вида "резистор". В отличие от наносенсоров с чувствительными элементами, содержащими покрытие из композитного материала на основе нановолокон полианилина, нановолокон полистиролсульфоновой кислоты и нановолокон поливинилбутирала, устройства обладали более высокой чувствительностью измерений. При комнатной температуре чувствительных элементов увеличение относительной влажности среды с 20 до 90 % вызывало изменение электрического сопротивления наносенсоров в ~1000 раз. Зависимость логарифма электрического сопротивления от относительной влажности была линейной. Время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению составляло 5 и 8 с (устройство, чувствительный элемент которого имел покрытие с 34 % нановолокон поливинилбутирала), 8 и 6 с (с 38 %), 16 и 2 с (с 41 %). Наносенсоры показали практическое отсутствие гистерезиса (менее 1 %) и воспроизводимость результатов измерений.

Результаты анализа метрологических характеристик рассмотренных групп устройств свидетельствуют о том, что газовые химические наносенсоры с чувствительными элементами на основе полимеров позволяют определять довольно большое число органических и неорганических соединений. Концентрации определяемых соединений достигают 100 %, время установления показаний составляет от 1 с до 100 мин, а время возврата показаний к начальному значению — от 2 с до 500 мин. Обычно измерения проводятся при комнатной и только в отдельных случаях повышенной (230 °C) температуре чувствительных элементов. Используются кондуктометрические измерительные преобразователи вида "резистор", измерительные преобразователи поверхностных акустических волн вида "линия задержки", измерительные преобразователи акустических волн вида "дисковый резонатор", а также интерферометрические, рефрактометрические, емкостные, тензометрические измерительные преобразователи и кондуктометри-

ческие измерительные преобразователи вида "полевой транзистор" [7, 8].

Механизмы действия газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров до конца не изучены. Тем не менее можно отметить ряд закономерностей [7, 8]:

- ♦ характерной чертой названных устройств является зависимость чувствительности и селективности измерений, времени установления показаний и времени возврата показаний к начальному значению от толщины покрытия чувствительного элемента;
- ♦ морфология материала покрытия определяет его пористость, влияющую на показатели массообмена с анализируемой средой и, как следствие, на чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению;
- ♦ чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению также зависят от температуры чувствительного элемента;
- ♦ чувствительность измерений обычно монотонно снижается при увеличении концентрации определяемого химического соединения в газообразной среде, однако иногда наблюдаются отклонения от этого правила или в сравнительно узком диапазоне концентраций чувствительность измерений остается фактически постоянной;
- ♦ состав материала покрытия чувствительного элемента оказывает существенное влияние на чувствительность и селективность измерений, время установления показаний и время возврата показаний к начальному значению.

Например, изготовление покрытия чувствительного элемента наносенсора группы 1:

- из наночастиц поливинилпирролидона обеспечивает рост чувствительности измерений относительной влажности среды (по сравнению с покрытием из наночастиц поливинилового спирта);
- из наночастиц сополимера 4-винилбензилхлорида и метилметакрилата повышает чувствительность измерений паров *p*-ксилола (по сравнению с покрытием из наночастиц поли-4-винилбензилхлорида).

В свою очередь, нанесение в покрытие чувствительного элемента устройства подгруппы 2.2:

- на слой наночастиц полипиррола слоя наночастиц платины увеличивает чувствительность измерений водорода;
- на слой наночастиц сополимера 3,4-этилендиокситиофена и тиофен-3-уксусной кислоты слоя наночастиц никеля улучшает селективность измерений паров ацетона, а слоя наночастиц палладия — селективность измерений паров толуола.

Нанесение в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 2.4 на слой наноча-

стиц хлорида полидиалилдиметиламмония слоя наночастиц порфирина или наночастиц порфирина, имеющего в своем составе марганец, обуславливает рост чувствительности измерений паров воды (по сравнению с устройством подгруппы 2.1, чувствительный элемент которого содержит покрытие из слоя наночастиц хлорида полидиалилдиметиламмония с нанесением слоя наночастиц полистиролсульфоната).

В то же время добавление в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 3.1 к нановолокнам поли-3,4-этилендиокситиофена нановолокнам полистиролсульфоновой кислоты сокращает время установления показаний при определении паров алифатических спиртов.

Добавление в покрытие чувствительного элемента устройства подгруппы 3.2:

- к наночастицам полипиррола наночастиц палладия вызывает повышение чувствительности измерений аммиака;
- к наночастицам поли-1,1'-бис(этинил)-4,4'-бифенил-(бис-трибутилфосфина) палладия наночастиц палладия приводит к увеличению чувствительности измерений водорода и уменьшению чувствительности измерений относительной влажности среды;
- к наночастицам полианилина наночастиц серебра сопровождается ростом чувствительности измерений паров этилового спирта;
- к нановолокнам полианилина наночастиц серебра или наночастиц платины обеспечивает повышение чувствительности измерений и снижение времени установления показаний при определении паров толуола и триэтиламина.

Добавление в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 3.3:

- к наночастицам поли-*o*-анизидина наночастиц диоксида олова увеличивает чувствительность измерений паров воды;
- к наночастицам полипиррола наночастиц диоксида титана обуславливает рост чувствительности и селективности измерений диоксида азота в присутствии сероводорода;
- к наночастицам полиэтиленimina наночастиц кремния с внешним слоем его диоксида вызывает повышение чувствительности измерений и уменьшение времени установления показаний при определении паров летучих органических соединений;
- к наночастицам полиэтиленimina наночастиц диоксида кремния приводит к увеличению чувствительности измерений и сокращению времени установления показаний при определении паров толуола, метилового и этилового спирта (по сравнению с добавлением к наночастицам полиэтиленimina наночастиц кремния с внешним слоем его диоксида).

Добавление в покрытие чувствительного элемента устройства подгруппы 3.4:

- к наночастицам полиэтиленimina многослойных углеродных нанотрубок сопровождается ростом чувствительности измерений и снижением времени установления показаний при определении паров летучих органических соединений;
- к наночастицам полианилина многослойных углеродных нанотрубок, обработанных кислотной плазмой, обеспечивает повышение чувствительности измерений аммиака (по сравнению с добавлением к наночастицам полианилина необработанных многослойных углеродных нанотрубок).

Добавление в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 3.5 к наночастицам поли-2-гидроксиэтилметакрилата наночастиц "черного углерода" увеличивает чувствительность измерений паров этилового спирта.

Добавление в покрытие чувствительного элемента устройства подгруппы 3.10 к наночастицам поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната наночастиц хлорида натрия и наночастиц карбоната калия обуславливает рост чувствительности измерений паров воды.

Добавление в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 3.13 к нановолокнам полианилина, нановолокнам полистиролсульфоновой кислоты и нановолокнам поливинилбутирала нановолокнам полиэтиленоксида вызывает повышение чувствительности измерений относительной влажности среды.

Кроме того, добавление в покрытие чувствительного элемента устройства подгруппы 3.2 к наночастицам золота наночастиц поливинилового спирта приводит к увеличению чувствительности и воспроизводимости результатов измерений, уменьшению времени установления показаний и улучшению стабильности метрологических характеристик при определении относительной влажности.

Добавление в покрытие чувствительного элемента наносенсора подгруппы 3.4 к многослойным углеродным нанотрубкам наночастиц полианилина сопровождается ростом чувствительности измерений аммиака.

Перечисленные закономерности свидетельствуют о влиянии конструкционных показателей на метрологические характеристики газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров и открывают новые возможности по существенному улучшению чувствительности и селективности измерений, времени установления показаний и времени возврата показаний к начальному значению, а также стабильности показателей указанных устройств.

В соответствии со сказанным работы по реализации выявленных закономерностей целесообраз-

но рассматривать в качестве перспективного направления развития газовых химических наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров.

Список литературы

1. Consales M., Cutolo A., Penza M., Aversa P., Giordano M., Cusano A. Fiber optic chemical nanosensors based on engineered single-walled carbon nanotubes // Journal of Sensors. 2008. Article ID 936074.
2. Pi Francia G., Alfano B., La Ferrara V. Conductometric gas nanosensors // Journal of Sensors. 2009. Article ID 659275.
3. Wang Y., Yeow J. T. W. A review of carbon nanotubes-based gas sensors // Journal of Sensors. 2009. Article ID 493904.

4. Korotcenkov G., Cho B. K. Ozone measuring: What can limit application of SnO_2 -based conductometric gas sensors? // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 161, N 1. P. 28–44.

5. Samerjai T., Tamaekong N., Wetchakun K., Kruefu V., Liewhiran C., Siri Wong C., Wisitsoraat A., Phanichphat S. Flame-spray-made metal-loaded semiconducting metal oxides thick films for flammable gas sensing // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 171–172. P. 43–61.

6. Бузановский В. А. Анализ конструкционных и метрологических характеристик газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 7. С. 6–11.

7. Бузановский В. А. Последние результаты разработок газовых наносенсоров на основе полимеров // Законодательная и прикладная метрология. 2012. № 2. С. 16–25.

8. Бузановский В. А. Систематизация газовых наносенсоров с чувствительными элементами на основе полимеров // Справочник инженера. 2012. № 3. С. 2–24.

УДК 621.282.001.63

С. Г. Новиков, канд. техн. наук, доц.,
Н. Т. Гурин, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф.,
проректор,
А. В. Беринцев, науч. сотр.,
В. А. Родионов, науч. сотр.,
А. А. Штанько, науч. сотр., Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Ульяновский государственный
университет", e-mail: novikovsg@ulsu.ru

АКТИВНЫЙ КООРДИНАТНО- ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ФОТОПРИЕМНИК С КОМБИНИРОВАННЫМ ФОТОЭФФЕКТОМ

Поступила в редакцию 10.09.2012

Рассмотрены активные кремниевые координатно-чувствительные фотоприемники с продольным фотоэффектом. Предложен метод повышения уровня фотоЭДС таких фотоприемников. В исследуемых координатно-чувствительных фотоприемниках наблюдается повышение значения комбинированной фотоЭДС по сравнению со значением продольной фотоЭДС в той же структуре. Исследуемые фотоприемники имеют линейную зависимость выходного сигнала от координаты светового зонда.

Ключевые слова: фотопреобразователь, координатная фоточувствительность, фотоэффект

При создании эффективных систем измерения координат, углов поворота, геометрических размеров и положения объектов широко используют датчики и преобразователи на базе координатно-чувствительных фотоприемников.

В таких датчиках и преобразователях физических величин применяют как дискретные координатно-чувствительные приборы, например ПЗС-

матрицы [1], интегральные линейки фотодиодов [2], так и аналоговые приборы с протяженной фоточувствительной поверхностью. К последним можно отнести позиционно-чувствительные линейные и дуговые фотоприемники [3], фоторезисторы [4], полупроводниковые сканисторы [5], а также полупроводниковые фотодиоды с продольным фотоэффектом [6, 7]. Для многих приложений применение аналоговых фотоприемников предпочтительно с точки зрения высокой разрешающей способности, быстродействия, простой технологии изготовления.

Среди аналоговых координатно-чувствительных фотоприемников наиболее интересными являются полупроводниковые приборы с $p-n$ -переходами, использующие продольный фотоэффект [6, 7]. Такие фотоприемники представляют собой плоский протяженный $p-n$ -переход, образованный двумя областями с различными типами и значениями проводимости. Выходом фотоприемников с продольной фотоЭДС являются контакты, расположенные по краям области с низкой проводимостью. При этом контакт от области с высокой проводимостью не используется. Условием наблюдения продольной фотоЭДС, т. е. ЭДС, возникающей между участками области одного типа проводимости в направлении, параллельном плоскости $p-n$ -перехода, является неравномерное освещение поверхности фотоприемника. Такие приборы отличаются простотой изготовления, высокой разрешающей способностью, высокой чувствительностью, а главное, для своего функционирования не требуют дополнительных источников питания, так как выходным сигналом таких координатно-чувствительных фотоприемников является фотоЭДС, зависящая от координаты светового зонда на поверхности фотоприемника. В большинстве случаев эта зависимость линейна, а значения фотоЭДС достигают единиц милливольт [6]. Механизм появления продольной фотоЭДС, обусловленный явле-

нием реинжекции, хорошо изучен и описан в работах [6, 8], где также предложены способы увеличения фотоЭДС и получения структур с линейными характеристиками. Эти способы сводятся к использованию внешних резистивных делителей и дополнительных источников энергии [8]. Подача дополнительного напряжения, например между электродами 1 и 3 (рис. 1, а), смещает выходную характеристику в ту или иную сторону от центра симметрии структуры в зависимости от напряжения, а также изменяет чувствительность элемента и может быть использована для модуляции выходного сигнала. Однако использование дополнительных элементов и источников питания существенно усложняет устройство, а относительно невысокий уровень выходного сигнала является также проблемой при использовании фотоприемников с продольным фотоэффектом в условиях малой интенсивности светового потока, попадающего на поверхность фотоприемника, особенно при построении автономных систем преобразования физических величин. Поэтому задача повышения уровня выходного сигнала фотоприемников с продольным фотоэффектом без существенного их усложнения является актуальной.

В данной работе предложен метод повышения уровня выходной фотоЭДС координатно-чувствительного фотоприемника за счет совместного использования продольного и поперечного фотоэффектов, одновременно наблюдаемых в полупроводниковой структуре с p — n -переходами.

Для наблюдения продольного и поперечного фотоэффекта в качестве объекта исследований выбрана протяженная кремниевая двухслойная структура p — n -типа (рис. 1) с двумя контактами (электродами) 1 и 2 на верхней фоточувствительной поверхности по краям структуры и сплошным контактом 3 на нижней поверхности (рис. 1, а). Структура p — n -типа на основе кремния представляет собой полупроводниковую полосу длиной 26 мм, се-

чением трапецеидальной формы с верхним основанием шириной 0,6 мм, нижним основанием шириной 1,5 мм и толщиной 246 мкм. Угол между боковой стороной и нижним основанием составляет 32° , p — n -переход реализован на глубине 50 мкм в объеме полупроводника n -типа проводимости. Поверхностное сопротивление p -области составляет 170 Ом/□, удельное сопротивление n -области — 70 Ом/см. Electroды 1 и 2 выполнены путем контактной сварки (расщепленным электродом) золотой проволокой диаметром 40 мкм непосредственно на края верхнего фоточувствительного слоя кремния p -типа. Electroд 3 реализован в виде сплошной никелевой контактной площадки.

В случае локального освещения p — n -перехода с помощью светового зонда, наряду с возникновением разности потенциалов между слоями p и n полупроводника (поперечная фотоЭДС) образуется разность потенциалов и между участками одной области в продольном направлении, параллельном p — n -переходу, обусловленная эффектами генерации носителей в области светового зонда, растекания носителей в квазинейтральных областях перехода за счет диффузии от области интенсивной генерации (светового зонда) в направлениях, параллельных плоскости p — n -перехода и реинжекции неосновных носителей через p — n -переход в областях, находящихся слева и справа от светового зонда по всей поверхности перехода [6]. Значение и знак продольной фотоЭДС изменяются при смещении светового зонда от оси симметрии структуры, что также является проблемой при согласовании выходных сигналов фотоприемников с обрабатывающей электронной аппаратурой.

Типовые зависимости продольной фотоЭДС, измеряемой между контактами 1 и 2, от координаты светового зонда диаметром 1 мм, для создания которого применялся полупроводниковый лазерный диод с длиной волны 980 нм, представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, максимальное

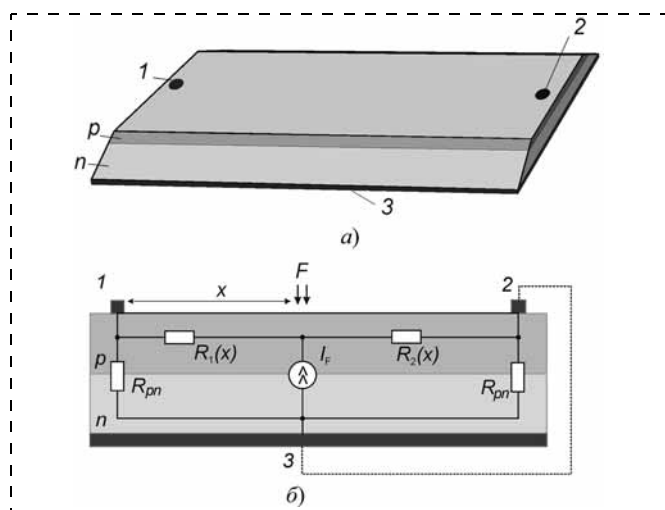


Рис. 1. Позиционно-чувствительный фотоприемник на базе структуры p — n -типа (а) и схема измерения фотоЭДС (б)

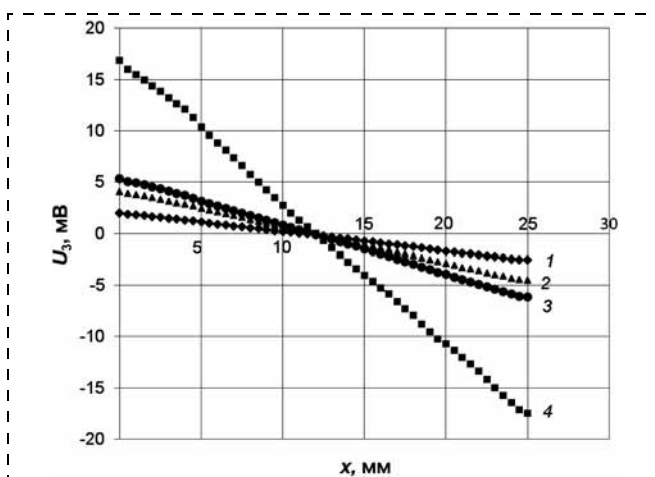


Рис. 2. Зависимость значения продольной фотоЭДС от координаты светового зонда на поверхности фотоприемника при различных токах, протекающих через лазерный диод:
1 — 0,05 А; 2 — 0,08 А; 3 — 0,1 А; 4 — 0,2 А

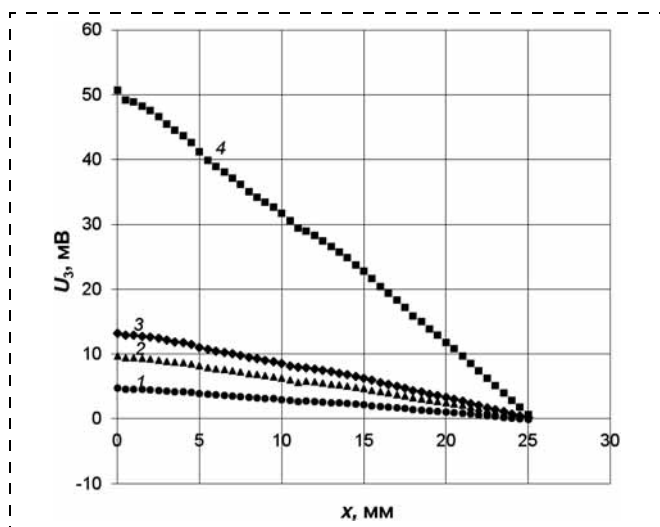


Рис. 3. Зависимость значения выходной фотоЭДС от координаты светового зонда на поверхности фотоприемника при различных токах, протекающих через лазерный диод: 1 — 0,05 А; 2 — 0,08 А; 3 — 0,1 А; 4 — 0,2 А

значение фотоЭДС во всем диапазоне изменения координаты светового зонда по длине фотоприемника не превышает значения 17 мВ. При этом зависимость линейна и имеет точку по координате (геометрический центр структуры), в которой значение фотоЭДС равно нулю.

Эту зависимость можно получить из анализа простой схемы замещения структуры, представленной на рис. 1, б, в виде следующего аналитического выражения:

$$U_{12} = \frac{I_F R_{pn} (R_2(x) - R_1(x))}{R + 2R_{pn}},$$

где I_F — фототок; R — сопротивление верхнего слоя между контактами 1 и 2; R_{pn} — сопротивление обратносмещенного p — n -перехода, $R_1(x)$ — сопротивление верхнего слоя от контакта 1 до области засветки; $R_2(x)$ — сопротивление верхнего слоя от области засветки до контакта 2 (см. рис. 1).

Значение поперечной фотоЭДС для данной двухслойной структуры при локальной засветке и смещении светового зонда вдоль поверхности фотоприемника практически постоянна и в среднем составляет от 0,1 до 0,25 В при различных интенсивностях засветки. При объединении вывода 2 от верхней p -области с выводом 3 от n -области (см. рис. 1, б пунктирная линия) вид зависимости выходной (комбинированной) фотоЭДС от координаты светового зонда изменяется (рис. 3) — наблюдается увеличение выходной фотоЭДС за счет шунтирования p — n -перехода у контакта 2 короткозамкнутым участком цепи и увеличения тока, протекающего через сопротивление R_2 верхнего слоя между областью светового зонда и контактом 2 (см. рис. 1, б).

При этом приближенное аналитическое выражение для расчета выходного значения комбинированной фотоЭДС имеет вид

$$U_{12} = \frac{I_F R_{pn} R_2(x)}{R + R_{pn}},$$

и линейность зависимости комбинированной фотоЭДС от координаты центра светового зонда сохраняется.

В отличие от зависимостей, приведенных на рис. 2, зависимости, показанные на рис. 3, не меняют знак во всем диапазоне исследуемых координат, а значение выходной комбинированной фотоЭДС изменяется от нуля при нахождении светового зонда на правой границе фотоприемника до 50 мВ на левой границе. При этом увеличивается наклон характеристик при одинаковых токах через лазерный диод, в частности, при токе 0,2 А для продольной фотоЭДС (см. рис. 2, кривая 4) отношение U_3/x составляет 1,36 мВ/мм, а для комбинированной фотоЭДС (рис. 3, кривая 4) — $U_3/x = 2$ мВ/мм, что свидетельствует о повышении чувствительности фотоприемника.

Наличие фотоЭДС, равной нулю у границы образца, может быть использовано для калибровки датчиков на основе таких фотоприемников или для измерения уровня интенсивности засветки.

Таким образом, предложенный способ повышения выходного сигнала координатно-чувствительного фотоприемника с продольной фотоЭДС за счет изменения тока в одной из областей, находящихся слева или справа от светового зонда, позволяет увеличить значения выходной фотоЭДС и чувствительности фотоприемника в 1,5 раза, с сохранением в пределах 2 % линейной зависимости выходного сигнала от координаты положения светового зонда на поверхности фотоприемника и обеспечением однополярности этого сигнала. Такие фотоприемники могут найти применение в различных автономных устройствах преобразования координат и размеров объектов в электрический сигнал.

Список литературы

1. Виглеб Г. Датчики. М.: Мир, 1989. 196 с.
2. Полупроводниковые формирователи сигналов изображения. М.: Мир, 1979. 575 с.
3. Гурий Н. Т., Новиков С. Г., Корнеев И. В. и др. Позиционно-чувствительный фотоприемник для фотоэлектрических преобразователей углов поворота // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 6. С. 51—62.
4. Свечников С. В., Смовж А. К., Каганович Э. Б. Фотопотенциометры и функциональные фоторезисторы. М.: Сов. радио, 1978. 184 с.
5. Золотарев В. Ф. Безвакуумные аналоги телевизионных трубок. М.: Энергия, 1972. 216 с.
6. Wellmark J. T. Proc. IRE. 1957. 45. P. 474—484.
7. Andersson H. Position Sensitive Detectors — Device Technology and Applications in spectroscopy. Sundsvall, Sweden, 2008. 76 p.
8. Соболева Н. А., Берковский А. Г., Чечик Н. О., Елисеев Р. Е. Фотоэлектронные приборы. М.: Наука, 1965. 592 с.

УДК 621.382:612.82

И. И. Абрамов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск,
Республика Беларусь,
e-mail: nanodev@bsuir.edu.by

МОЗГ — ОБЪЕКТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГИБРИДНОЙ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ, ИЛИ ВЗГЛЯД СО СТОРОНЫ. ЧАСТЬ III.

Поступила в редакцию 24.07.2012

Приведена новая интерпретация функционирования мозга — объекта органической гибридной наноэлектроники, созданного Природой. Наиболее близкий аналог искусственной электроники — интегральная схема микро- и наноэлектроники. Проводится сопоставление нейронных цепей мозга и интегральных схем и устанавливаются их основные различия. Показано, что предложенная интерпретация и ее следствия позволяют не только более глубоко разобраться в принципах функционирования мозга, но и предложить перспективный комплексный подход его дальнейшего исследования, основанный на многоуровневом моделировании в сочетании с экспериментальными методами. В части III даны ответы на вопросы: "Достаточно ли для описания работы мозга, включая сознание, мысль, другие психические функции, квантовой механики? Как далее исследовать мозг?"

Ключевые слова: мозг, наноэлектроника, электронная интерпретация

Достаточно ли для описания работы мозга, включая сознание, мысль, другие психические функции, квантовой механики?

Прежде всего, отмечу, что квантовая механика здесь будет пониматься в широком смысле. Для пояснения этого приведу слова лауреата Нобелевской премии по физике Стивена Вайнберга, а именно [1]: "Все затейливые математические теории, которыми в последние годы занимаются физики, — квантовые теории поля, калибровочные теории, теории суперструн — все они формулируются в рамках квантовой механики". Таким образом, имеется в виду современный уровень квантовой физики, т. е. автор придерживается в данной работе точки зрения этого выдающегося американского физика.

До попытки ответить на поставленный вопрос сделаю несколько замечаний.

Во-первых, о полноте квантовой механики. Читая лекции студентам по квантовой механике с 1995 года, автор отмечает, что в легендарном споре о ее полноте между двумя великими физиками — Альбертом Эйнштейном и Нильсом Бором — правы обе стороны, но каждая по-своему¹, т. е. "у медали — две стороны". Так, Альберт Эйнштейн, сравнивая полноту квантовой механики, был прав в общепризнанном смысле. Математические модели² квантовой механики являются идеализациями, а следовательно, не могут полностью соответствовать более или менее сложному изучаемому объекту. Автор в работе [2] назвал эту проблему — проблемой "первого шага" (начало идеализации), и, по-видимому, она в общем случае неустранима в науке, основанной на математических моделях. Именно эта проблема может и будет являться "фундаментальной основой бесконечных спекуляций" в стиле: "В работе мозга мы чего-то не понимаем. Здесь есть что-то таинственное".

Таким образом, точное описание работы мозга с помощью квантовой механики современного уровня развития невозможно.

В чем же прав Нильс Бор и его многочисленные последователи? Они правы фактически в том, что возможные значения, включая результаты измерений, физических величин, описывающих поведение микрочастиц и их ансамблей, могут быть предсказаны с использованием формализма квантовой механики с достаточно высокой степенью точности, если такие измерения возможны в принципе³. Во всяком случае до сих пор очень многочисленные поиски каких-либо экспериментальных опровержений квантовой механики, осуществляемые как в прошлом [3], так и в более современных исследованиях (см., например, [4, 5]), не увенчались успехом. "Дело не только в том, что квантовая механика является основой всех наших представлений о материи и разных взаимодействиях и прошла невиданно жесткую экспериментальную проверку, более важно то, что никому не удалось придумать

¹ Замечу, что излагаемая далее точка зрения, в сущности, сформулирована с применением расширенного толкования концепции дополнительности Нильса Бора.

² Автор здесь пользуется принятым определением данного термина в русскоязычной литературе, см. Большую Советскую Энциклопедию, Физическую энциклопедию, Большую энциклопедию.

³ Вспомним, что некоторые величины согласно квантовой механике не могут быть одновременно измерены.

способ как-нибудь изменить квантовую механику, который сохранил бы все ее достоинства, но не привел бы к логическим противоречиям" [1]. Эта принципиально важная логическая завершенность квантовой механики была впервые убедительно показана Дж. фон Нейманом в ставшей легендарной монографии [6].

Во-вторых, о возможностях описания живых организмов с помощью физики. Хотя дискуссии на эту тему ведутся очень давно (см., например, [7]), Н. Бор и Э. Шредингер были первыми среди основателей квантовой механики, которые подняли этот вопрос в отношении "новой физики". Вопрос естественным образом перешел и на функционирование мозга. Более того, выдающийся советский и российский физик, лауреат Нобелевской премии Виталий Лазаревич Гинзбург "вопрос о возможности объяснить происхождение жизни и мышления на основе одной физики" отнес к одной из "трех великих" проблем современной физики" [8].

В целом, мнения ученых по данным вопросам и им подобным разделились. Так, только относительно мышления в настоящее время существует широкий спектр взглядов, теорий (см., например, [9–13]). Однако несмотря на это, все же выделяются две крайние, диаметрально противоположные точки зрения на рассматриваемую проблему. Согласно первой — биология принципиально несводима к физике. Здесь уместно заметить, что в настоящее время в психологии многими специалистами признается хотя бы следующее [10]: "Нет более важного принципа для современной психологии ..., чем этот: *Все психологическое является одновременно и биологическим*"¹. Согласно второй точке зрения — биологические явления могут быть в конечном итоге объяснены только с помощью физики (редукционизм). К сожалению, в литературе часто встречается "примитивный взгляд" на редукционизм. Убедительная критика этой опасной точки зрения проведена в статье выдающегося советского и российского биофизика М. В. Волькенштейна, а именно [14]: "Редукционизм, физикализация, математизация биологии воспринимается догматиками как зловердная ересь. В действительности понятие о редукционизме здесь полностью лишено содержания. Речь идет не о редукционизме, но об интегратизме естествознания. Наука изучает целостный материальный мир, его многоуровневую систему"². Различные уровни исследования представлены во всех областях естествознания. Глубинный уровень — всегда физический, и именно это положение определяет содержательность и значи-

мость специфических уровней исследования в химии и биологии и перспективы их дальнейшего развития". Отмечу и интересное продолжение темы жизни с точки зрения физики на современном уровне ее развития, проведенное в статье [15], а также серьезный исторический экскурс в этом же направлении статьи [16].

Второй точке зрения в отношении сознания, мышления придерживаются многие физики, правда, иногда с некоторыми оговорками. Среди наиболее значимых работ последнего времени отмечу статьи и книги профессоров М. Б. Менского [17–20] и Р. Пенроуза [21, 22] и многочисленные последующие обсуждения прежде всего этих и других работ [13, 23]. Весьма интересной в этом плане является классификация Р. Пенроуза к "точкам зрения на отношения между процессами сознательного мышления и способностью к вычислениям" (см. табл. 3.1 книги [13]). При этом было выделено четыре подхода (A–D). Сам же Р. Пенроуз считает, что современной физике чего-то не хватает [21, 22] (подход C). Позиция автора ближе к подходу B, а именно: "Сознание является лишь одной из характеристик особенностей физической деятельности мозга. Как и любая другая физическая деятельность, сознание может моделироваться вычислительными операциями, но такое моделирование не является, строго говоря, самим сознанием" [13].

Итак, точка зрения автора формулируется следующим образом. *С одной стороны, психические функции мозга не могут быть описаны точно с помощью квантовой механики в принципе. С другой стороны, функционирование мозга может быть в принципе описано с высокой степенью точности (достаточной) с применением формализма квантовой механики на современном уровне ее развития.* Последнее утверждение формулируется лишь как гипотеза о достаточности квантовой механики (в качестве основы описания работы мозга, см. далее) в явном виде, которая не может быть доказана в настоящее время. Подчеркну, что и эта гипотеза сформулирована с применением расширенного толкования концепции дополненности Н. Бора.

Здесь приведу лишь некоторые аргументы в пользу данной гипотезы.

Во-первых, квантовая механика является надежной фундаментальной основой исследования физических свойств самых разнообразных объектов материального мира, а именно: элементарных частиц, атомов, молекул, различных систем данных частиц. Принципиально важно отметить, что при этом достигается хорошее согласование с экспериментом. Уже подчеркивалось, что до сих пор не удалось получить каких-либо экспериментальных опровержений квантовой механики. В то же

¹ Выделено автором этой блестящей книги.

² Вопрос о многоуровневости для нас будет иметь важное значение и в дальнейшем.

время мозг относится к материальным системам, состоящим из указанных выше частиц.

Во-вторых, глубинным уровнем описания основных процессов, определяющих функционирование мозга, т. е. электрических и химических (см. ранее), является квантовая механика. Что же касается химических процессов, то ограничусь лишь словами дважды лауреата Нобелевской премии, в том числе по химии, Лайнуса Полинга [1]: "нет ни одного раздела химии, который не зависел бы в своих фундаментальных основах от квантовых принципов".

В-третьих, глубинной основой современной физики твердого тела, электроники, включая ИС микро- и нанoeлектроники, является квантовая механика. Во всяком случае специалисты в этом несколько не сомневаются. Более того, такой детализации, как правило, и не надо. Во всяком случае для того, чтобы разработать компьютер, телевизор, ИС и, естественно, понять принципы, важные моменты их функционирования используются гораздо более простые закономерности, которые, однако, выводятся из квантовой механики.

В-четвертых, и, наверное, самое главное. Согласно данным современной нейрофизиологии и нейропсихологии мозг лишь приближенно отражает действительность и обрабатывает поступающую информацию (см. также ранее). Например, хорошо известно, что мы не воспринимаем оптические сигналы в некотором диапазоне длин волн (см., например, [24]). В связи с этим возникает элементарный вопрос: "А надо ли описывать такое устройство, т. е. мозг, точно?" Ответ очевиден — нет!

Таким образом, квантовой механики вполне достаточно для описания работы мозга.

Как далее исследовать мозг?

Прежде чем отвечать на этот вопрос, целесообразно сделать замечания, связанные с необходимостью очень вдумчивой и сверхаккуратной работы с квантовой механикой — самой мощной теорией, когда-либо созданной Человеком. Ведь тут ошибались такие великие физики, как А. Эйнштейн и Э. Шредингер, т. е. ученые, относящиеся к ее творцам. Так как эта тема неоднократно и уже давно рассматривалась на страницах журнала "Успехи физических наук" (см., например, [25—27]), то здесь дам лишь краткие пояснения, полезные нам в дальнейшем.

Так, очень часто, кроме некоторых постулатов квантовой механики, забывается, что она предназначена для описания поведения закрытых систем, а также собственно предмет ее изучения, а именно [28]: "... предметом рассмотрения квантовой механики является движение микрочастиц". Имеется ввиду не только непосредственно сами микрочастицы, но и их ансамбли [28].

Требование закрытости системы может перерасти в достаточно серьезную техническую проблему. Ведь изучаемую систему необходимо дополнить до закрытой системы, а это, как справедливо отмечается в работе [29], может быть "остаток Вселенной", если последнюю считать закрытой системой, что, кстати, тоже проблематично. Итак, любое редуцированное описание изучаемой системы с помощью квантовой механики, строго говоря, приближенное, хотя бы по этой причине (см. также ранее). Почему же возникла эта проблема? С точки зрения автора, она является следствием сути, если хотите "соли", квантовой механики, которая заключается в простом и абсолютно точном утверждении: "Все¹ взаимодействует со всем!" Поэтому при работе с квантовой механикой мы вынуждены вводить явно или неявно приближения (следующий шаг идеализации) в целях возможности рассмотрения более простых изучаемых систем.

Забычивость о предмете квантовой механики приводит некоторых авторов к утверждению, что она "не работает" для макроскопических тел. Действительно, "в лоб" и некорректно может не работать. Отсюда в основном и появляются различного рода парадоксы типа кота Шредингера. В связи с этим отмечу лишь два факта, известных из учебников.

1. Уравнения классической механики получаются из уравнений квантовой механики в определенных условиях (предположениях), которые, как правило, выполняются для макроскопических тел (см., например, [28]). Это значит, что эти условия (предположения) допустимы при переходе от строгой (квантовая механика) модели к более простой (классическая механика).

2. Вся физика твердого тела в сущности построена исходя из законов квантовой механики в определенных предположениях (см., например, [30]), справедливость которых традиционно устанавливается после сравнения соответствующей теории и эксперимента, т. е. фактически после проверки допустимости того или иного упрощающего перехода.

Таким образом, и в том и в другом случаях квантовая механика "работает", однако ее использование очень сложно, а часто просто технически не осуществимо (см. далее), т. е. она слишком детальна во многих случаях. Необходимо, однако, все же подчеркнуть, что эта проблема технического², а не принципиального характера. Поэтому целесообразнее в отмеченных и им подобных случаях применять более простые и менее адекватные следующие из квантовой механики приближенные модели. Следовательно, использование квантовой механики

¹ Имеются в виду микрочастицы и их ансамбли.

² Она, конечно же, отличается от технической проблемы второго шага идеализации (см. ранее).

здесь в качестве физико-математической основы, по крайней мере, указанных двух дисциплин более чем достаточно.

Показательна в этом плане схема корректного применения квантовой механики в качестве основы при построении зонной теории твердых тел. Очень кратко она заключается в следующем (см., например, [31]). Кристалл, являющийся системой легких (электроны) и тяжелых (ядра) микрочастиц, описывается волновой функцией, зависящей от их координат. Далее записывается гамильтониан этой системы, учитывающий доминирующие взаимодействия. Соответствующее многочастичное стационарное уравнение Шредингера (даже без учета влияния спинов электронов и ядер) содержит $3(Z + 1)N$ координат частиц, где N — число атомов в кристалле, Z — порядковый номер элемента в таблице Менделеева. Если учесть, что согласно оценкам в 1 см^3 находится около $5 \cdot 10^{22}$ атомов, то для $Z = 14$ число переменных в этом случае $\sim 2 \cdot 10^{24}$ [31], т. е. фантастическое. Ясно, что даже после, как минимум, двух шагов идеализации (см. выше) получаемое уравнение Шредингера решить невозможно, по крайней мере, на современном этапе развития вычислительной техники, а также в обозримом будущем. Поэтому далее вводятся достаточно серьезные приближения (адиабатическое Борна—Оппенгеймера, одноэлектронное). В результате получается упрощенное одноэлектронное уравнение *вида* уравнения Шредингера для огибающей волновой функции. Отмечу, что для этой функции принцип суперпозиции уже может не выполняться. Прodelайте подобное последовательное рассмотрение для системы в парадоксе кота Шредингера (опишите кота, как ансамбль микрочастиц, и т. д.), выведите, если сможете, уравнение, позволяющее получить согласование с экспериментом, и убедитесь в том, что кот будет либо жив, либо мертв в зависимости от целостности ампулы с ядом¹.

Целесообразно также сделать замечание о редукции волновой функции. Это, действительно, очень удобный феноменологический прием, без которого в квантовой механике можно вполне обойтись (см., например, [32, 33]). Он удобен при рассмотрении измерений, так как может значительно упростить описание изучаемой системы в рамках составной (изучаемая система и измерительный прибор). Хотите более строго, пожалуйста, переходите к описанию на основе статистического оператора (матрицы плотности) или более сложной системы изначально для волновой функции. Важно отметить, что корректно этот вопрос

¹ Замечу, что в литературе обычно дается другое разъяснение парадокса.

впервые рассмотрел Дж. фон Нейман (см. его монографию [6], в частности главу V).

Несмотря на принятую вторую гипотезу о достаточности, строгое использование квантовой механики для описания работы мозга, как и для твердого тела (см. ранее), к сожалению, практически невозможно. Причина — точно такая же. В частности, число взаимодействующих молекул в 1 см^3 мозга имеет приблизительно тот же порядок, что и атомов в кристалле, т. е. около 10^{22} (см. ранее). Подобные по сложности задачи в математике называются труднорешаемыми класса NP . В связи с изложенным принимаем третью гипотезу: *строгое математическое описание работы мозга с помощью квантовой механики относится к труднорешаемым задачам класса NP* . Эта гипотеза, к сожалению, не может быть доказана² на настоящий момент времени.

Таким образом, *кроме двух шагов идеализации* (I-й шаг — неустранимый; II-й шаг — технический, см. ранее) *последующие идеализации, причем существенные, при теоретическом исследовании функционирования мозга на основе квантовой механики являются фактически вынужденными*. И дело даже не только в том, что, к сожалению, строгое рассмотрение работы мозга невозможно на уровне молекул. Оно практически неосуществимо и на гораздо более простом уровне взаимодействующих нейронов, ввиду, прежде всего, их колоссального числа (см. ранее).

Отмечу также еще две очень "тяжелые" проблемы. Во-первых, в режиме при внешнем воздействии (см. выше) необходимо исследовать взаимодействия в сложной составной системе, а именно: "объект — сенсорная система — мозг". Эта проблема начала рассматриваться еще классиками (В. Гейзенбергом, Н. Бором, Дж. фон Нейманом и др.) и представляет собой исключительно сложную проблему квантовой механики [17].

Во-вторых, в соответствии с принятой интерпретацией мозг является непростым набором нейронных нелинейных электрических цепей, так как многие из них могут модифицироваться в процессе функционирования. Замечу, что расчет даже элементарных не изменяющихся нелинейных электрических цепей достаточно непрост [35, 36].

Как же анализировать такой высочайшей сложности системы и возможно ли это? Признанный подход — исследование сложных систем по частям (декомпозиция). Методы декомпозиции эффективно используют при решении самых разнообразных задач (электродинамики [37], квантовой механики, исследования многоатомных молекул и др. [38]), включая ана-

² Это, кстати, характерно для подобного рода задач (см., например, [34]).

Уровни рассмотрения объектов

Мозг	Современные ИС
2. Нейропсихологический	6. Архитектурный
	5. Конструкторско-топологический
	4. Функционально-логический
	3. Схмотехнический
	2. Элементный
1. Нейрофизиологический	1. Технологический

лиз нелинейных электрических цепей [38], интегральных схем разной степени интеграции [39–42], что особенно важно для нас.

Так, в настоящее время с успехом разрабатывают и изготавливают УБИС с числом элементов на кристалле более 10^9 . Хотя эти цифры пока еще далеки даже от числа нейронов в мозге человека, как уже отмечалось, ИС является наиболее близким искусственным аналогом для него. Более того, задачу моделирования УБИС можно также отнести к труднорешаемым класса *NP*. Здесь уместно отметить, что у специалистов в области микро- и наноэлектроники нет сомнений в том, что разработка ИС еще более высокой степени интеграции по сравнению с отмеченной будет успешно продолжаться близко к закону Мура и в дальнейшем [43].

Таким образом, приведенная информация позволяет сделать вывод о том, что у *Человека уже есть положительный многолетний опыт решения подобных, хотя и не столь сложных относительно рассматриваемой, задач в области микро- и наноэлектроники*. Это, в частности, исследование¹ УБИС.

В связи с этим здесь уместно кратко описать хотя бы принципы моделирования (автоматизированного проектирования) современных ИС (для более подробной информации см., например, [39–43]). При декомпозиции описания ИС используются разные уровни (степень) детализации, причем на каждом из них может применяться иерархия моделей. Учитывая, что задача относится к труднорешаемым класса *NP*, такое разбиение не может быть однозначным. Поэтому невозможно создание единой универсальной методологии моделирования (автоматизированного проектирования), по крайней мере, ИС высокой степени интеграции, в частности УБИС, которая могла бы быть успешно реализована на современных ЭВМ. Результатом этого является большое разнообразие методологий, а следовательно, неоднозначность возможной структуры их систем автоматизированного проектирования. И, тем не менее, выделяются следующие основные уровни проектирования (моделирования) ИС [40, 42], приведенные в таблице. Нумерация проведена, на-

чина с нижних иерархических уровней (наибольшая степень детализации). Для сравнения в таблице также указаны основные уровни исследования мозга (фактически специальные дисциплины).

Таким образом, невозможность строгого решения задачи привела к тому, что *моделирование современных ИС является иерархическим в целом, т. е. между уровнями (многоуровневое), и, в частности, т. е. в рамках одного уровня обычно используется иерархия моделей*. При этом интенсивно применяются самые различные и современные экспериментальные методы и оборудование. Причин для этого много. Важнейшие — задание исходных данных и компенсация "потерь" в адекватности моделирования вследствие изложенного ранее, а также погрешностей моделей и др. Именно подобный комплексный подход, с точки зрения автора, и наиболее перспективен для дальнейшего исследования мозга, т. е. электрических цепей первого типа, несмотря на все отмеченные ранее серьезные проблемы.

Однако вернемся к таблице. Как из нее следует, рассмотрение УБИС осуществляется на большем числе иерархических уровней. Причем ключевым является схмотехническое моделирование, т. е. по существу на уровне электрических цепей, и это важно (см. далее). Исследование мозга² проводится фактически только на двух уровнях, несмотря на то, что объект гораздо сложнее. Следовательно, деление в этом случае является достаточно грубым, что, кстати, отмечалось рядом исследователей мозга.

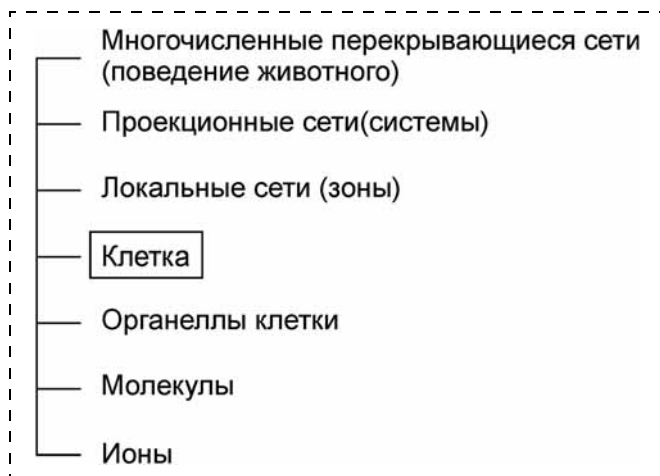
Результатом такого грубого деления на два уровня и является итог наших исследований мозга на сегодняшний день, который очень образно и красиво выражает следующая цитата [44]: "Все, что мы можем сделать сегодня, — это установить корреляцию: паттерн *X* соотносится с поведенческой моделью *Y*". В этом же плане очень показательна оценка одного из крупных специалистов когнитивной психологии Р. Солсо по поводу стиля работы в данной области, а именно [11]: "Многие когнитивные психологи невольно совершают подобные скачки от эмпирических данных к гипотетическим построениям, а некоторые, вполне сознательно и по доброй воле, делают на основании имеющихся данных различные выводы (так и появляются самые разнообразные модели)".

И, тем не менее, автор не столь пессимистически настроен. В действительности, в нейрофизиологии, нейропсихологии и психологии в целом получены значительные и замечательные результаты³, которые могут и должны быть использованы в рамках комплексного иерархического подхода

¹ Тут интересно заметить, что УБИС все же еще и изготавливает Человек в отличие от мозга. В этом плане задача для мозга, по крайней мере, на данном этапе проще.

² Имеются в виду, конечно же, только специальные дисциплины.

³ Отмечу, что без опоры на них эта работа просто не состоялась бы.



Уровни организации нервной системы [45]

исследования мозга. Конечно же, уровней должно быть больше. И тут, вообще говоря, много возможных вариантов декомпозиции, так как задача относится к труднорешаемым задачам класса *NP*. Отмечу, что могут быть различными даже принципы разбиения, например, исходя из взглядов на работу мозга.

Так, в рамках нейробиологии очень удачным, как мне кажется, является разбиение на уровни организации нервной системы, приведенное в учебнике выдающегося американского нейробиолога Г. М. Шеперда (рис. 1.6, [45]). Интересно, заметить, что, если отбросить тип носителей заряда на приведенном здесь рисунке, то и здесь число уровней равно шести (сравни с таблицей, правая колонка). Допустимы, конечно же, и другие варианты (см. далее).

Что же вселяет определенную уверенность в возможности успешного многоуровневого моделирования мозга? Кроме отмеченного, главная мысль в целом очень метко и образно выражается следующими словами Д. Хьюбеля — выдающегося исследователя мозга, а именно [24]: "... в чудовищной сложности нервной системы почти всегда можно усмотреть известную степень упорядоченности". Итак, в нейрофизиологии, нейропсихологии, нейрокибернетике установлено [7, 24, 46—53] (см. также ранее), что для мозга характерна определенная структурированность (иерархичность) его систем на разных уровнях с многочисленными вертикальными, горизонтальными и обратными связями. Все это свидетельствует о том, что у Природы, судя по всему, не было другого пути, так как без этого мозг просто не справился бы с еще более чудовищными потоками информации¹, поступающими в

него. Нужна была очень мощная иерархическая система обработки и хранения информации, к тому же чрезвычайно эффективная и очень экономичная, т. е. мозг.

Принципиально важными были исследования выдающегося американского нейробиолога В. Маунткасла, который показал, что кора головного мозга использует аналогичный принцип обработки сигналов различной модальности (зрительных, слуховых и др.).

Лучше всего предоставить ему же слово [54]: "Общая идея состоит в следующем. Крупные структуры в головном мозгу, известные как ядра (или области) новой коры, лимбическая доля, дорсальный таламус и т. п., сами состоят из повторяющихся *локальных нервных цепей*, модулей, которые варьируют от одной крупной структуры к другой по числу клеток, внутренним связям и способу обработки, но которые в пределах данной структуры в основном сходны (Szentagothai, Arbib, 1974; Szentagothai, 1975). Каждый модуль представляет собой локальную нервную цепь, которая обрабатывает информацию, передает ее со своего входа на выход и при этом подвергает ее трансформации, определяемой общими свойствами структуры и ее внешними связями. Модули объединяются в структуры — например в ядра или в области коры, — общей или доминирующей связью, потребностью в наложении функции на определенное топографическое представительство или каким-нибудь иным фактором. Группа модулей, составляющая структуру, сама может быть разбита на подгруппы разными связями с обособленными таким же образом подгруппами в других крупных структурах. Тесно и многократно взаимосвязанные подгруппы модулей в разных и часто далеко отстоящих друг от друга структурах образуют, таким образом, точно связанные, но распределенные системы. Сохранение соседних отношений между взаимосвязанными подгруппами топографически организованных структур создает "гнездные" распределенные системы. *Такая распределенная система предназначена для обслуживания распределенной функции*. Один модуль структуры может быть членом нескольких (но не многих) таких систем. Только в пограничном случае все модули совокупности могут иметь одинаковые связи.

Я намерен рассмотреть эти идеи, в особенности по отношению к новой коре, а также общее представление, что функция обработки, осуществляемая модулями новой коры, качественно сходна во всех областях".

Для нас также важно отметить, что В. Маунткасл обозначил "основную модульную единицу новой коры как мини-колонку", которая включает около 110—260 нейронов [54]. Существуют, одна-

¹ Так, согласно оценкам "только зрительная система может передавать в мозг $4,3 \cdot 10^6$ бит информации в секунду" [11].

ко, и гораздо большие "макроколонки", которых в новой коре около $6 \cdot 10^5$, "причем каждая из них содержит несколько сот мини-колонок" [54].

Каков же может быть принцип построения системы многоуровневого моделирования мозга, например психических функций, в соответствии с принятой электронной интерпретацией? Прежде всего оценим, хотя бы грубо, о какой сложности электрической цепи первого типа идет речь. Так, известно, что "при мыслительных процессах возбуждаются группы нервных клеток 10^5 — 10^6 нейронов" [55]. Можно сделать и более пессимистическую оценку. Уже отмечалось, что число зон, участвующих в мыслительной деятельности, около 10^3 — 10^5 . Если учесть, что зону могут формировать микро- или макроколонки по Маунткаслу В. (см. ранее), то нижняя граница будет также 10^5 , а вот верхняя существенно выше — около 10^9 . Интересно отметить, что даже верхняя (пессимистическая) граница соответствует уровню интеграции современных УБИС. Следовательно, *можно сделать весьма осторожный прогноз о том, что задача моделирования мыслительной деятельности, в принципе, возможна.*

В связи с изложенным выше разумно начать с определенного симбиоза уровней, приведенных выше таблицы (правая колонка) и рисунка. Так, локальные сети (зоны) (по принятой терминологии — небольшие по числу нейронов электрические цепи первого типа), по-видимому, могут быть промоделированы на схемотехническом уровне¹. Для того чтобы это осуществить, необходимо, прежде всего, разработать библиотеку моделей элементов (в терминах микро- и нанoeлектроники). Фактически это осуществляется на уровне моделирования элементов — второй уровень таблицы (правая колонка). В частности, необходимо создать многочисленные электрические модели² следующих элементов (см. выше): ионных каналов, аксонов, дендритов, шипиков, синапсов, тел клеток и др. При этом, в принципе, может быть учтено влияние химических, тепловых и других значимых процессов. Далее после схемотехнического моделирования строятся макромоделли локальной цепи и мы переходим на следующий уровень моделирования, например, согласно рисунку — это проекционные сети (системы) и т. д.

Здесь сразу же отмечу, что наибольшей сложностью разработки при многоуровневом моделировании ИС характеризуются именно нижние иерархические уровни, т. е. уровни 1 и 2 (см. таблицу, пра-

вая колонка) [40, 42]. Так, достаточно отметить, что самый нижний технологический уровень 1 для мозга будет соответствовать уровню моделирования формирования нейронных цепей. Это фантастической сложности задача, так как фактически необходимо промоделировать всю предыдущую историю их формирования, включая указанные выше восемь главных стадий развития.

Достаточно высокой сложностью разработки будет характеризоваться и иерархический уровень 2, т. е. элементный (см. выше). Мировой опыт в области микроэлектроники, особенно нанoeлектроники, показывает, что подобные задачи по моделированию элементов характеризуются исключительно высокой степенью сложности и трудоемкости. Детальный анализ этой проблемы дан в цикле статей автора [2, 56]. Так, известная система NEMO моделирования некоторых приборов нанoeлектроники разрабатывается в США, начиная с 1993 г. (сейчас под эгидой NASA), и предназначена для использования на суперЭВМ. Под руководством автора разрабатывается система NANODEV моделирования нанoeлектронных приборных структур на эффектах одноэлектронного, резонансного туннелирования и квантовых проволоках, начиная с 1995 г. [57, 58]. Проблемы здесь, прежде всего, связаны с необходимостью разработки сложных комбинированных моделей, причем обычно встречающимися случаями являются взаимодействия наноструктур (активных областей) и макроскопических областей, т. е. имеют место квантовые измерения в традиционном для квантовой механики понимании. Специалистам известно, что это исключительно сложный вопрос. Кроме того, целесообразно разрабатывать иерархии моделей различной адекватности. В результате, работы характеризуются большой длительностью.

Согласно изложенному выше, важными элементами нейронных цепей являются ионные каналы — сложные нанoeлектромеханические системы. Для их детального анализа целесообразно использовать многоуровневое моделирование. Такой подход с успехом был реализован при моделировании другой достаточно сложной нанoeлектромеханической системы, в частности радиоприемника на основе углеродных нанотрубок [59]. Хотя и здесь требуется использование мощной вычислительной техники, однако важным моментом этого исследования являлось применение ранее разработанных лицензионных программ. Это позволило авторам оперативно решить такую достаточно сложную задачу.

Итак, что же мы получаем? Неужели отмеченный выше осторожный прогноз не сбывается? Автор уверен, что несмотря на отмеченные колоссальные сложности, особенно на нижних иерархических уровнях, это возможно. Но за это придется опять же

¹ Если не удастся (велики требуемые вычислительные ресурсы ЭВМ), то цепь разбивается на цепи с меньшим числом элементов. Это обычная практика при моделировании ИС.

² Определение электрической модели может быть найдено в работах [40, 42].

"заплатить" дальнейшими упрощениями (следующие шаги идеализации), во всяком случае на начальных этапах разработки. Здесь уместно отметить, что как известно специалистам, при моделировании ИС, уровни 1 и 2 обычно не реализуют в деталях, а "хитро" обходят. Для этого применяют комбинированные¹ (во многом эмпирические) модели элементов (типа BSIM2, ..., BSIM5 [60]). В этом случае, задавая ключевые конструктивно-технологические и другие параметры, осуществляют переход сразу на уровень 3, т. е. схемотехнического моделирования, минуя уровни 1 и 2. Таким образом, и при исследовании мозга целесообразно разработать подобные электрические модели основных элементов нейронных цепей в зависимости от морфологических, нейрофизиологических и других данных. Ясно, что и здесь должно использоваться самое современное оборудование.

Отмечу, что в настоящее время уже применяется широкий спектр экспериментальных методов и различных средств, а именно [10, 11, 46]: методы сканирования мозга (компьютерная томография, позитронно-эмиссионная томография, магнитно-резонансное отображение), электроэнцефалография, электрические раздражения мозга с помощью микроэлектродной техники, химические препараты и лекарства, исследования, основанные на разрушениях и патологиях мозга, и др. Здесь уместно заметить, что еще в 60-х годах прошлого века академиком Бехтеревой Н. П. и ее коллегами был предложен комплексный подход к изучению мозга, основанный на разнообразных экспериментальных исследованиях [49, 61]. И, тем не менее, автор считает, что качественно новые возможности появятся с более интенсивным использованием достижений в области нанoeлектроники, нанофотоники, нанотехнологий и наноматериалов. Очень впечатляющими примерами, подтверждающими это, являются применения оптогенетики и нанопроволок [44]. Одна из важнейших причин необходимости такого развития заключается в том, что многие экспериментальные данные специальных дисциплин о мозге должны быть либо уточнены, либо просто пересмотрены ввиду их явной противоречивости².

Итак, *после разработки электрических моделей элементов нейронных цепей с применением также*

¹ Отмеченные, строго говоря, комбинированные модели включают компоненты электрических, физико-топологических и формальных моделей при интенсивном использовании экспериментальных данных, однако базовыми все же являются электрические модели, так как предназначены для схемотехнического моделирования [42], поэтому в дальнейшем — просто электрические модели.

² К сожалению, многие из используемых даже на настоящий момент времени экспериментальных методов исследования мозга все еще достаточно грубы.

самого современного оборудования в соответствии с принятой электронной интерпретацией многое в поведении мозга можно будет промоделировать на схемотехническом уровне, т. е. нелинейных электрических цепей первого типа. После реализации данного ключевого этапа может быть осуществлен, как уже отмечалось, переход на более высокие иерархические уровни в целях моделирования более сложных функций. Отмечу, что в предлагаемой схеме многоуровневого моделирования могут использоваться не только подходы, методы, методики, отработанные при подобном исследовании ИС, т. е. накопленный в этой области опыт, но и многое разработанное программное обеспечение (инструментарий). Это чрезвычайно важно, так как может значительно ускорить процесс исследования мозга.

Полезны ли здесь будут многочисленные ранее разработанные модели в биофизике, нейрофизиологии, нейропсихологии, нейрокибернетике (см., например, [11, 12, 46, 49, 51—53, 61—81])? Несмотря на определенный хаотический характер в их разработке, бесспорно да. Уверенность автора связана с тем, что наиболее удачные модели в этих областях, а их немало, могут рассматриваться в свете изложенного, в том числе принятой второй гипотезы, в качестве макромоделей, которые скорее всего возможно получить в результате упрощений из более строгих в конечном итоге квантово-механических моделей. Следовательно, такие удачные модели могут быть "встроены" в схемы многоуровневого моделирования мозга. Ввиду исключительно высокой степени сложности задачи, к очень перспективному следует отнести синергетический подход [83, 84]. И, тем не менее, ситуация в целом может быть метко охарактеризована словами сорокалетней давности выдающегося американского нейрокибернетика М. Арбиба [52]: "... наши модели все еще весьма грубы и чрезвычайно упрощены по сравнению со сложностью настоящего мозга". К сожалению, на настоящий момент времени здесь много феноменологии и часто плохо обоснованных догадок.

Подводя итог проведенного рассмотрения, кратко отвечу на следующий вопрос "Что же вселяет уверенность в том, что задача более детального исследования функционирования мозга может быть решена?"

Выделю лишь три основных аргумента.

Во-первых, у нас есть уникальный и очень мощный аппарат в виде квантовой механики, который не давал "сбоев" при решении самых разнообразных и сложных задач при грамотном его использовании либо служил надежной базой для такого исследования. Во-вторых, приведенные сведения свидетельствуют о структурированности мозга,

иерархичности в его работе, наличии общих принципов при обработке поступающей информации различной модальности (зрительной, слуховой, обонятельной, вкусовой и тактильной). В-третьих, у нас уже накоплен значительный опыт решения подобных задач в области микро- и нанoeлектроники. И здесь уместно вспомнить слова о мозге Дж. фон Неймана, написанные более шестидесяти лет тому назад, а именно: "У нас нет совершенно никакого предшествующего опыта относительно систем такой степени сложности" [63]. Сейчас он есть и мы можем выйти из "лягушатника" в исследовании мозга, выражаясь очень метким и образным словом этого великого ученого, написанным тогда же [63].

Считаю здесь полезным сделать два дополнительных замечания, вытекающих из отмеченного опыта. Во-первых, из проведенного рассмотрения следует, что очень детальное моделирование функционирования мозга вряд ли возможно. И, тем не менее, хотя мы и имеем суперсложную задачу электроники, в наиболее важных аспектах (механизмах) работы мозга удастся разобраться, так же как и с ИС высокой степени интеграции. Отмечу, что и в последнем случае всего мы не знаем и никогда не узнаем. Во-вторых, опыт в области микро- и нанoeлектроники свидетельствует, что переход в область проектных норм менее 100 нм, т. е. нанoeлектроники, оказался не столь фантастически сложным, как ранее казалось. Более того, специалистам известно, что "поход" даже в субмикронную область микроэлектроники вначале представлялся вряд ли возможным, не говоря уже о нанометровом диапазоне. Поэтому скорее всего и с мозгом все будет не столь сложно, как представляется сейчас. Самое главное нам целесообразно пойти по рассмотренному пути, т. е. многоуровневого моделирования мозга в рамках предложенной электронной интерпретации.

Список литературы

1. Вайнберг С. Мечты об окончательной теории: Физика в поисках самых фундаментальных законов природы. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 256 с.
2. Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и нанoeлектроники. I. Основные положения // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 8. С. 34—37.
3. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. М.: Наука, 1985. 384 с.
4. Скалли М. О., Зубайри М. С. Квантовая оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 512 с.
5. Гринштейн Дж., Зайонц А. Квантовый вызов. Современные исследования оснований квантовой механики. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 400 с.
6. Фон Нейман И. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964.
7. Блум Ф., Лейзерсон А., Хофстедтер Л. Мозг, разум и поведение. М.: Мир, 1988. 248 с.
8. Гинзбург В. Л. "Физический минимум" — какие проблемы физики и астрофизики представляются особенно важными и интересными в начале XXI века? // УФН. 2007. Т. 177, № 4. С. 346.
9. Столяренко Л. Д. Основы психологии: учеб. пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2003. 672 с.
10. Майерс Д. Психология. Минск: Попурри, 2006. 848 с.
11. Солсо Р. Когнитивная психология. СПб.: Питер, 2006. 589 с.
12. Рапопорт Г. Н., Герц А. Г. Биологический и искусственный разум. М.: ЛИБРОКОМ, 2011. Ч. I, 184 с; Ч. II, 296 с.
13. Пенроуз Р., Шимони А., Картрайт Н., Хокинг С. Большое, малое и человеческий разум. М.: Мир, 2004. 191 с.
14. Волькенштейн М. В. Дополнительность, физика и биология // УФН. 1988. Т. 154, вып. 2. С. 279—297.
15. Иваницкий Г. Р. XXI век: что такое жизнь с точки зрения физики // УФН. 2010. Т. 180, № 4. С. 337—369.
16. Реутов В. П., Шехтер А. Н. Как в XX веке физики, химики и биологи отвечали на вопрос: что есть жизнь? // УФН. 2010. Т. 180, № 4. С. 393—414.
17. Менский М. Б. Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов // УФН. 2000. Т. 170, № 6. С. 631—647.
18. Менский М. Б. Концепция сознания в контексте квантовой механики // УФН. 2005. Т. 175, № 4. С. 413—435.
19. Менский М. Б. Квантовые измерения, феномен жизни и стрела времени: связи между "тремя великими проблемами" (по терминологии Гинзбурга) // УФН. 2007. Т. 177, № 4. С. 415—425.
20. Менский М. Б. Человек и квантовый мир. Фрязино: Век 2, 2005. 320 с.
21. Пенроуз Р. Новый ум короля: О компьютерах, мышлении и законах физики. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 400 с.
22. Пенроуз Р. Тени разума: в поисках науки о сознании / Москва—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. 688 с.
23. Отклики читателей на статью М. Б. Менского "Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов" // УФН. 2001. Т. 171, № 4. С. 437—462.
24. Хьюбел Д. Глаз, мозг, зрение. М.: Мир, 1990. 239 с.
25. Фок В. А. Об интерпретации квантовой механики // УФН. 1957. Т. LXII, вып. 4. С. 461—474.
26. Ахиезер А. И., Половин Р. В. Почему невозможно ввести в квантовую механику скрытые параметры // УФН. 1972. Т. 107, вып. 3. С. 463—487.
27. Клышко Д. Н. Основные понятия квантовой физики с операциональной точки зрения // УФН. 1998. Т. 168, № 9. С. 975—1015.
28. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. 664 с.
29. Панов А. Д. О проблеме выбора альтернативы в квантовом измерении // УФН. 2001. Т. 171, № 4. С. 447—449.
30. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1, 400 с.; Т. 2, 424 с.
31. Киреев П. С. Физики полупроводников. М.: Высш. школа, 1975. 584 с.
32. Блохинцев Д. И. Квантовая механика: Лекции по избраным вопросам. М.: Атомиздат, 1981. 96 с.
33. Липкин А. И. Существует ли явление "редукции волновой функции" при измерении в квантовой механике? // УФН. 2001. Т. 171, № 4. С. 437—440.
34. Гэри М., Джонсон Д. Вычислительные машины и труднорешаемые задачи. М.: Мир, 1982. 416 с.
35. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 568 с.
36. Матханов П. Н. Основы анализа электрических цепей. Нелинейные цепи. М.: Высш. школа, 1977. 272 с.
37. Никольский В. В., Никольская Т. И. Декомпозиционный подход к задачам электродинамики. М.: Наука, 1983. 304 с.

38. Крон Г. Исследование сложных систем по частям (диагностика). М.: Наука, 1972. 544 с.
39. Казеннов Г. Г., Соколов А. Г. Принципы и методология построения САПР БИС. М.: Высш. школа, 1990. 142 с.
40. Абрамов И. И. Лекции по моделированию элементов интегральных схем. Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2005. 152 с.
41. Казеннов Г. Г. Основы проектирования интегральных схем и систем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 295 с.
42. Абрамов И. И. Лекции по моделированию элементов интегральных схем микроэлектроники: учеб. пособие. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 116 с.
43. International Technology Roadmap for Semiconductors: 1999 edition. Austin, TX: International SEMATECH, 1999; 2009 edition.
44. Хорст М. Всемирный разум. М.: Эксмо, 2011. 288 с.
45. Шеперд Г. Нейробиология: В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1987. 454 с.
46. Николс Дж. Г., Мартин А. Р., Валлас Б. Дж., Фукс П. А. От нейрона к мозгу. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 672 с.
47. Лурия А. П. Основы нейропсихологии. М.: Изд-во МГУ, 1973. 375 с.
48. Хомская Е. Д. Нейропсихология. М.: Изд-во Моск. университета, 1987. 288 с.
49. Бехтерева Н. П., Гоголицын Ю. Л., Кропотов Ю. Д., Медведев С. В. Нейрофизиологические механизмы мышления: Отражение мыслительной деятельности в импульсной активности нейронов. Л.: Наука, 1985. 272 с.
50. Мозг. М.: Мир, 1984. 280 с.
51. Иванов-Муромский К. А. Нейрофизиология, нейрокибернетика, нейробионика. Киев: Вища школа, 1985. 240 с.
52. Арбиб М. Метафорический мозг. М.: Мир, 1976. 296 с.
53. Сентаготтаи Я., Арбиб М. Концептуальные модели нервной системы. М.: Мир, 1976. 200 с.
54. Эделмен Дж., Маунткэсл В. Разумный мозг. М.: Мир, 1981. 135 с.
55. Иванов-Муромский К. А. Нейроэлектроника, мозг, организм. Киев: Наукова думка, 1983. 175 с.
56. Абрамов И. И. Проблемы и принципы физики и моделирования приборных структур микро- и нанoeлектроники // Нано- и микросистемная техника. 2006. ч. II. № 9. С. 26—36; 2007. ч. III. № 1. С. 36—47, ч. IV. № 2. С. 24—32, ч. V. № 3. С. 57—70, ч. VI. № 7. С. 10—24; 2009. ч. VII. № 7. С. 14—29, № 8. С. 7—23; 2010. ч. VIII. № 9. С. 27—37, № 10. С. 28—41, № 11. С. 29—42.
57. Абрамов И. И., Гончаренко И. А., Игнатенко С. А., Королев А. В., Новик Е. Г., Рогачев А. И. Система моделирования нанoeлектронных приборов — NANODEV // Микроэлектроника. 2003. Т. 32, № 2. С. 124—133.
58. Abramov I. I., Baranoff A. L., Goncharenko I. A., Kolo-meitseva N. V., Bely Y. L., Shcherbakova I. Y. A nanoelectronic device simulation software system NANODEV: New opportunities // Proc. of SPIE. 2010. Vol. 7521. P. 75211E-1—75211E-11.
59. Barkaline V., Abramov I., Belogurov E., Chashynski A., Labunov V., Pletezhov A., Shukevich Y. Simulation of carbon nanotubes and resonant excitation of their mechanical vibrations by electromagnetic field for nanoradio applications // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2012. Vol. 15, N 1. P. 23—42.
60. Захаров С. М., Масальский Н. В., Шафигулин М. М. Проблемы схемотехнического моделирования интегральных схем // Успехи современной радиоэлектроники. 2005. № 2. С. 43—50.
61. Бехтерева Н. П. Здоровый и больной мозг человека. Л.: Наука, 1988. 262 с.
62. Нейман Дж. Вероятностная логика и синтез надежных организмов из ненадежных компонент. Автоматы: Сб. статей. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. С. 68—139.
63. Фон Нейман Дж. Общая и логическая теория автоматов. В кн.: Тьюринг А. Может ли машина мыслить? М.: Гос. изд-во физико-матем. литер., 1960. С. 59—101.
64. Фон Нейман Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов. М.: Мир, 1971. 384 с.
65. Нейман Дж. Вычислительная машина и мозг. Кибернетический сб. Вып. 1. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. С. 11—60.
66. Кашенко С. А., Майоров В. В. Модели волновой памяти. М.: ЛИБРОКОМ, 2009. 288 с.
67. Волькенштейн М. В. Биофизика. М.: Наука, 1981. 576 с.
68. Экклс Дж. Физиология нервных клеток. М.: Изд-во иностранной литературы, 1959. 300 с.
69. Джордж Ф. Мозг как вычислительная машина. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 528 с.
70. Росс Эшби У. Конструкция мозга. М.: Мир, 1964. 412 с.
71. Розенблатт Ф. Принципы нейродинамики. Перцептроны и теория механизмов мозга. М.: Мир, 1965. 480 с.
72. Штейнбух К. Автомат и человек (кибернетические факты и гипотезы). М.: Советское радио, 1967. 496 с.
73. Катц Б. Нерв, мышца и синапс. М.: Мир, 1968. 221 с.
74. Бернс Б. Неопределенность в нервной системе. М.: Мир, 1969. 252 с.
75. Дейч С. Модели нервной системы. М.: Мир, 1970. 326 с.
76. Антомонов Ю. Г. Моделирование биологических систем. Справочник. Киев.: Наукова думка, 1977. 260 с.
77. Ходоров Б. И. Общая физиология возбудимых мембран. М.: Наука, 1975. 408 с.
78. Дунин-Барковский В. Л. Информационные процессы в нейронных структурах. М.: Наука, 1978. 167 с.
79. Соколов Е. Н., Шмелев Л. А. Нейробионика. Организация нейроподобных элементов и систем. М.: Наука, 1983. 280 с.
80. Иваницкий А. М., Стрелец В. Б., Корсаков И. А. Информационные процессы мозга и психическая деятельность. М.: Наука, 1984. 201 с.
81. Соколов Е. Н., Вайтквичюс Г. Г. Нейроинтеллект: от нейрона к нейрокомпьютеру. М.: Наука, 1989. 238 с.
82. Джаксон М. Б. Молекулярная и клеточная биофизика. М.: Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 551 с.
83. Хакен Г. Принципы работы головного мозга: Синергетический подход к активности мозга, поведению и когнитивной деятельности. М.: ПЕР СЭ, 2001. 351 с.
84. Хакен Г., Хакен-Крелль М. Тайны восприятия. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 272 с.

Новая книга

И. Абрамов. Мозг как объект электроники. LAP LAMBERT Academic Publishing Saarbrücken, Germany, 2012. 80 с.

В монографии впервые дается последовательная интерпретация функционирования мозга человека как объекта электроники. Формулируются три гипотезы, которые, с одной стороны, помогают объяснить восприятие, мышление и иные важные психические функции, а с другой, — предложить перспективный комплексный подход детального исследования мозга, основанный на схемах многоуровневого моделирования в сочетании с экспериментальными методами. Поясняются принципы функционирования мозга с точки зрения специалиста в области электроники. Впервые дается четкое определение, что такое мысль. Монография будет интересна широкому кругу читателей, начиная от специалистов в области нейрофизиологии, нейропсихологии, нейрокибернетики, электроники и др. и заканчивая студентами, так как написана ясным языком без введения новых терминов.

С книгой можно ознакомиться и заказать, обратившись на сайт <https://www.ljubljuknigi.ru/>

CONTENTS

Glukhova O. E., Kolesnikova A. S. *Emission Properties of Potassium-Doped Bamboo-Like Nanotubes* 2

At first, the emission capability of the infinite bamboo-like carbon nanotubes with the smallest diameter was investigated. The bamboo-like carbon nanotube emission properties were calculated using the tight-binding quantum-chemical method. It was shown that the infinite bamboo-like nanotube with a specific distance between the bridges (2,811 nm) has a better emission property in comparison with the hollow ones. It was established that the aforementioned properties of the bamboo-like carbon nanotubes were improved by doping them with the potassium atoms. It should be mentioned that the potassium atoms concentration should exceed 0,59 %. The work function of the infinite bamboo-like carbon nanotubes with the added potassium atoms has reduced to 0,178 eV.

Keywords: bamboo-like nanotubes, the potassium atoms, the ionization potential, nanoemittery, emission capability, the work function

Korostelev V. F., Khomova L. P. *Research of Influence of Pressure upon Crystallization and Change of Nanostructure of Aluminum* 6

Kristallogeometrichesky, thermodynamic and nanostructural aspects of the theory of crystallization are considered.

It is established that increase of the pressure imposed on melt from 400 to 500 MPa provides decrease in density of dislocations thanks to formation of nanocrystals with the sizes 12...40 nm with almost faultless structure.

Data on change of a limit of fluidity and the module the Ship's boy are provided.

Keywords: appearing-through electronic microscopy, a structure of borders of grains, crystallization model, interatomic communications and interactions, structure formation from nanocrystals

Latokhin D. V., Kononov A. V., Voronkov E. N. *Estimation of the Parameters to Barrier in Nanocrystalline Semiconductor Films* 8

In this paper we report about the methodology, which on the basis of the temperature dependence of electrical conductivity and barrier model nanocrystalline semiconductor film can be estimated barrier height, their concentration and crystallite size. Application of the proposed method of calculation to nanocrystalline films Si:H has given satisfactory results.

Keywords: semiconductors, nanocrystallites, hydrogenated silicon, electrical conductivity

Chelpanov I. B., Kochetkov A. V. *System-Focused Processing of Results of Tests Mikroelektronnomekhanicheskoy Gauges of Speeds and Accelerations* 11

Circle of questions of planning, organization and carrying out of tests of micromechanical gages and devices, first of all the micromechanical gyroscopes which are a part of navigating systems and complexes of mobile objects.

Keywords: micromechanical devices, tests, gages, gages of angular speed, acceleration gages

Voronin O. G., Konishcheva E. V., Zorin N. A., Fedotenkov F. A., Karyakina E. E., Karpacheva G. P., Orlov A. V., Kiseleva S. G., Karyakin A. A. *Modification of the Electrode Surface with Analogues of Hydrogenase Substrates for Highly Active Fuel Bioelectrocatalysts Development* 15

Novel methods for development of highly active nanobioelectrodes based on surface modification or hydrogenase entrapment into matrix were elaborated. It was shown that modification of the electrode surface with electroactive polymers containing analogues of hydrogenase substrates leads to significant increase of activity. Comparison of the electrodes based on different enzyme (nanobiocatalyst) immobilization methods was conducted.

Keywords: biofuel cell, hydrogenase, enzyme electrode, hydrogen

Yuzeeva N. A. *Electron Mobility in $In_{0,52}Al_{0,48}As/In_{0,53}Ga_{0,47}As$ HEMT Structures on InP Substrate* . . . 19

The influence of the quantum well width d on the electron mobility was investigated in the $In_{0,52}Al_{0,48}As/In_{0,53}Ga_{0,47}As$ quantum well on InP substrate. A mobility depends on d nonmonotonically with a maximal value 53 500 $cm^2(V \cdot s)$ for $d = 160$ Å. Quantum and transport electron mobilities were determined from the Shubnikov — de Haas effect and calculated theoretically. An energy band diagram was calculated theoretically. It was shown that a charged impurity scattering is dominant.

Keywords: HEMT, InAlAs/InGaAs, InP substrate, quantum well, energy band diagram

Averin I. A., Pronin I. A., Karmanov A. A. *The Study of a Gas-Sensitive Sensors Based on Nanostructured Composite Materials SiO_2-SnO_2* 23

A model of gas-sensitive nanocomposites based on system tin dioxide — silicon dioxide has been developed. The mechanisms of conduction and hemoresistive response of composites are investigated, the parameters corresponding to maximum sensitivity film SiO_2-SnO_2 are defined.

Keywords: conductance, sensitivity, vacancy, hemoresistive processes, sol-gel technology, fractals

Mukhurov N. I. *Electrostatic Micro Actuator* 27

Constructive of parallel-sided electrostatic micro actuator, which more comprehensive series of independent functions of control and monitoring is offered.

Keywords: electrostatic micro actuator, parallel-sided structure, independent functions of control and monitoring

Kalinin V. A., Pinaev V. V., Makarova A. V., Zakharov A. V. *Photoresists for Interdigital Transducers of Radio-frequency Identification System Based on Acoustic Electron Elements on Surface Acoustic Waves*. 30

The article presents a review and the comparative characteristic of photoresist for technology of lift-off lithography in order to receive interdigital transducers (IDT) of systems of radio frequency identification (RPID) on the basis of acousto-electronic elements on surface acoustic waves (SAW). The photoresist, satisfying to features of products is selected for SAW. Use of this method will allow to provide safe monitoring over the sizes of elements.

Keywords: RFID, SAW, IDT, lift-off lithography, photoresist

Danilichev S. A., Lebedev S. V., Fetisov Yu. K., Chashin D. V. *Piezoelectric Magnetic Field Sensor Based on Fork Resonator with Bimorph Elements* 33

The permanent magnetic field sensor based on fork acoustic resonator with bimorph elements which are made of piezoceramic lead zirconate titanate and excited by ac current is investigated. The sensor uses combination of Ampere force, piezoelectric effect, and acoustic resonance in order to increase sensitivity. The sensor has sensitivity of 450 V/(A · T) and linear dependence output voltage of current and magnetic field within the field range 10^{-6} ...0,3 T.

Keywords: magnetic field sensor, Ampere force, piezoelectric effect, lead zirconate titanate

Buzanovskii V. A. *Analysis of Constructional and Metrological Characteristics of Gas Chemical Nanosensors with Sensing Elements Based on Polymers*. 36

The systematization of gas chemical nanosensors with sensing elements based on polymers is carried out. Analytical capabilities of these devices are demonstrated. In particular, the ability to identify a large number of organic and inorganic compounds is marked. Some regularities are identified. The design influence on nanosensor metrological characteristics is shown. The improvement directions of nanosensor metrological characteristics are specified.

Keywords: gas chemical nanosensor, sensing element, polymer, constructional characteristic, metrological characteristic

Novikov S. G., Gurin N. T., Berintsev A. V., Rodionov V. A., Shtan'ko A. A. *Active Coordinate-Sensitive Photodetector with a Combined Photoeffect* 42

This paper discusses the active silicon coordinate-sensitive photodetectors with longitudinal photoeffect. The method of improving photo-emf in photodetectors has been offered. Our study shows that combined photo-emf values are higher than those of the longitudinal photo-emf in considered coordinate-sensitive photodetectors. The studied photodetectors exhibit a linear dependence of output signal on light beam coordinate.

Keywords: photodetector, coordinate photosensitivity, photoeffect

Abramov I. I. *The Brain is an Object of Organic Hybrid Nanoelectronics, or Another Point of View. Part III*. 45

A new interpretation of human brain as an organic hybrid nanoelectronics object created by Nature is presented. The nearest analogue in artificial electronics is an integrated circuit of micro- and nanoelectronics. Therefore the comparison of the neuronal circuits of the brain with integrated circuits was made and their basic differences were determined. The proposed interpretation and its consequences allow, on the one hand, to analyze the principles of the brain functioning more deeply, and, on the other — to suggest a complex approach of brain investigation, based on multilevel simulation combined with experimental methods. In the part III the answers to the following questions are presented: "Is quantum mechanics enough for description of the brain functioning, including consciousness, thought, and its other mental functions? How to investigate the brain farther?"

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

The journal bought since november 1999.

Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev

ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(499) 269-5510.

E-mail: nmst@novtex.ru; http://novtex.ru/nmst/

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор Е. В. Комиссарова

Сдано в набор 18.03.2012. Подписано в печать 26.04.2013. Формат 60×88 1/8. Заказ МС513.

Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Авансд солюшнз».

Отпечатано в ООО «Авансд солюшнз». 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 5/7, стр. 2, офис 2.