

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 9(146) ✧ 2012

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.
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.
Андриевский 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. А.
Норенков И. П.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянци К. О.
Петрунин В. Ф.
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тимошенков С. П.
Тодуа П. А.
Шубарев В. А.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство
"Новые технологии"

Издается с 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Дайнеко С. В., Артемьев М. В., Набиев И. Р., Тедорадзе М. Г., Чистяков А. А. Солнечные ячейки на основе гибридных гетероструктур из органических полупроводников и квантовых точек 2
- Коростелев В. Ф., Хромова Л. П., Большаков А. Е. Формирование наноструктуры, армированной квазикристаллическими фазами, в целях улучшения физико-механических свойств сплава В96Ц 7
- Ерошкин П. А., Романько В. А., Шешин Е. П. Маломощные рентгеновские трубки с автоэмиссионным катодом на основе наноструктурированных углеродных материалов 11

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Деспотули А. Л., Андреева А. В. Модель, метод и формализм нового подхода к описанию процессов ионного транспорта на блокирующих гетеропереходах твердый электролит/электронный проводник 16
- Гриджин В. А., Лобач О. В. Калибровка термопар сенсора плотности теплового потока. 22

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Абросимова Н. Д., Смолин В. К. Повышение информативности эллипсометрических измерений параметров гетероструктур "кремний-на-диэлектрике" 26

СИСТЕМЫ НА КРИСТАЛЛЕ

- Мальцев П. П., Лисицкий А. П., Павлов А. Ю., Шаврук Н. В., Побойкина Н. В., Хачатрян В. Д. Возможности формирования МЭМС-варакторов с электростатическим управлением в GaAs-технологии 28

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

- Глухова О. Е., Кириллова И. В., Маслякова Г. Н., Коссович Е. Л., Заярский Д. А., Фадеев А. А. Применение атомной силовой микроскопии в исследованиях взаимодействия липопротеидов с интимой артерий 34
- Шишковский И. В. Дизайн системы доставки лекарств из пористого нитинола методом СЛС 39

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Кашавцев Е. О., Калинин М. Ю. Определение амплитуды нановибраций с помощью полупроводникового лазерного автодина с учетом внешней оптической обратной связи 43
- Симаков В. В., Ворошилов А. С., Галушка В. В., Гребенников А. И., Синёв И. В., Смирнов А. В., Сякина С. Д., Кисин В. В. Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы 49
- Contents 55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (<http://novtex.ru/nmst/>, <http://www.microsystems.ru>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 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, Стромьинский пер., д. 4
e-mail: nmst@novtex.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

УДК 621.38

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
e-mail: despot@impt-hpm.ac.ru,

А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф., вед. науч.
сотр., e-mail: andreeva@impt-hpm.ac.ru,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук (ИПТМ РАН), г.
Черноголовка

МОДЕЛЬ, МЕТОД И ФОРМАЛИЗМ НОВОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ТРАНСПОРТА НА БЛОКИРУЮЩИХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ/ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОВОДНИК

Поступила в редакцию 24.04.2012

Предложен новый динамико-кинетический подход в наноионике для детального описания процессов быстрого ионного транспорта (БИТ) в области идеально поляризуемых гетеропереходов твердый электролит/электронный проводник (ТЭ/ЭП) — функциональных элементов перспективных приборов наноэлектроники и нано(микро)системной техники. Подход включает: структурно-динамическую модель, которая с единых позиций рассматривает быстрые и медленные процессы в области ТЭ/ЭП как движение ионов подвижного сорта в потенциальном рельефе, искаженном на гетерогранице; метод "скрытых" переменных, описывающий на субнанометровом масштабе процессы БИТ в терминах концентраций подвижных ионов на кристаллографических плоскостях в области тонкой структуры двойного электрического слоя; физико-математический формализм, который оперирует "скрытыми" переменными и базируется на принципе детального равновесия и кинетическом уравнении в форме закона сохранения частиц.

Ключевые слова: динамико-кинетический подход в наноионике, твердые электролиты, передовые суперионные проводники, идеально поляризуемый гетеропереход, тонкая структура двойного электрического слоя, скрытые переменные, принцип детального равновесия

Введение

Явление электродной поляризации и процессы в двойном электрическом слое (ДЭС) занимают центральное место в теоретической и прикладной

электрохимии, например, они определяют работу суперконденсаторов. Для систем с жидкими электролитами решения задач по исследованию влияния внешних воздействий на строение и релаксацию ДЭС широко представлены в литературе [1]. Однако в наноионике передовых суперионных проводников (ПСИП) [2–4], изучающей процессы быстрого ионного транспорта (БИТ) на нанометровом масштабе, проблема связи атомного строения гетерограниц с релаксацией "тонкой структуры ДЭС"¹ даже не поставлена. Наноионика, как новый раздел науки и технологий, а также наноионные приборы впервые были предложены в ИПТМ РАН в 1992 г. [2, 5]. Решение проблемы релаксации тонкой структуры ДЭС имеет прикладное значение для разработки новых импульсных наноионных приборов и опережающего развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники — перспективной национальной задачи, сформулированной в работе [6]. Корпорация Самсунг, приняв результаты [6, 7], с 2010 г. проводит разработки в области суперконденсаторов микрометровых размеров на основе ПСИП.

Проблема высокочастотных импульсных конденсаторов является фундаментальной в микро- и наноэлектронике. Потребность в таких конденсаторах микрометровых размеров непрерывно возрастает из-за понижения напряжения электропитания интегральных схем. Другие тренды, синергетично связанные с миниатюризацией, — быстрое развитие микросистем и все более широкое использование новых типов наноструктур и наноматериалов. Все тренды сходятся в предельно малых автономных микросистемах, которые должны создаваться с учетом фундаментальных законов масштабирования для источников энергии, сенсоров, вычислительных и коммуникационных подсистем. Создание предельно интегрированных микросистем, а также автономных сетей сенсоров потребует новых технических решений, обеспечивающих накопление энергии и заряда в субвольтовом и глубоко субвольтовом режимах [8]. В опережение запросов практики в ИПТМ РАН были инициированы исследования и разработки по твердотельным импульсным субвольтовым суперконденсаторам микрометровых размеров (наноионные суперконденсаторы (НСК) на основе ПСИП [2, 7, 9, 10]). В настоящей статье рассмотрены теоретические аспекты проблемы описания релаксации ДЭС на идеально поляризуемых гетеропереходах ПСИП/электронный проводник (ЭП) — основных элементов НСК. Режим форми-

¹ Термин «тонкая структура ДЭС» вводится в настоящей работе.

рования ДЭС задает генератор тока, изменяя концентрацию ионов подвижного сорта в приграничной области твердых электролитов (в условиях блокирования фарадеевских реакций) и электронную плотность на поверхности ЭП.

В системах с твердыми электролитами (ТЭ), где концентрация ионов подвижного сорта близка к предельным значениям ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), толщина ДЭС мала, т. е. для описания процессов в ТЭ-наносистемах необходимо решать задачи на предельно малых пространственно-временных масштабах, учитывая и моделируя влияние атомарной структуры гетерограниц на БИТ [2—4, 11, 12]. На основе ТЭ с "низкими" ион-транспортными характеристиками (большая глубина потенциального рельефа η , в котором движутся ионы подвижного сорта) создано множество наносистем с более высокими характеристиками [13, 14], что в большинстве работ объясняют на основе гипотезы о высокой ионной проводимости межфазных и межзеренных границ. Размерный эффект, обусловленный уменьшением энергии образования точечных дефектов в приграничной области ТЭ, предсказан К. Леговеком в 1953 г. [15].

Большой научный и практический интерес представляют ТЭ, принадлежащие к классу ПСИП [2—4]. Кристаллическая структура ПСИП близка к оптимальной для БИТ: ионы подвижного сорта имеют концентрацию $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и перемещаются по каналам "жесткой" ионной подрешетки в потенциальном рельефе малой глубины ($\eta_v \sim 4k_B T_{300} \approx 0,1 \text{ эВ}$), обеспечивая рекордно высокие ион-транспортные характеристики. В наносистемах на основе ПСИП проявляется эффект, противоположный эффекту Леговека: на несовершенной по структуре гетерогранице ПСИП/ЭП глубина потенциального рельефа может быть больше, чем в объеме ПСИП [2, 3, 9]. Увеличение энергии активации ионной проводимости, которое связано с нарушением условий БИТ в области гетерограниц ($\eta > \eta_v$), обнаружено экспериментально для тонких неэпитаксиальных пленок ПСИП $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ [16]. Гетеропереходы ПСИП-ТЭ/ЭП могут обладать хорошо выраженными емкостными свойствами, однако увеличение η в области ДЭС (нарушение структуры) препятствует созданию твердотельных импульсных суперконденсаторов микрометровых размеров [2, 9] — перспективных приборов нанoeлектроники и нано(микросистемной) техники.

Информация о процессах, протекающих в наносистемах, может быть получена из экспериментальных данных путем решения прямых и обратных задач. Однако, если адекватная физическая модель процессов в ДЭС отсутствует, то формализация рассматриваемой предметной области способна обеспечить лишь систематизацию экспериментальных данных, тогда как актуальной задачей является детальное описание процессов БИТ в наносистемах на основе ПСИП-ТЭ. Согласно [17], с развитием нанотехнологий когнитивное значение "скрытых" переменных возрастает. Поэтому в наноионике ПСИП [2—5] для описания процессов БИТ на предельно малых пространственно-временных масштабах не-

обходимо использовать модели и методы, оперирующие "скрытыми" переменными и параметрами.

Цель работы — поиск нового подхода к описанию процессов БИТ на субнанометровом масштабе в области ДЭС в наносистемах на основе ПСИП-ТЭ. Предмет статьи — разработка базовых элементов динамико-кинетического подхода для идеально поляризуемых гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП.

Новый динамико-кинетический подход к описанию процессов БИТ в ДЭС основан на:

- структурно-динамической модели (С-ДМ), которая определяет релаксационные свойства ТЭ/ЭП через особенности движения ионов подвижного сорта в искаженном на гетерогранице потенциальном рельефе "жесткой" подрешетки ТЭ;
- методе "скрытых" переменных, который интерпретирует процессы в терминах состояний ионов подвижного сорта и их концентраций (заселенности) на заданных кристаллографических плоскостях, расположенных в области формирования ДЭС;
- физико-математическом формализме, который оперирует "скрытыми" переменными и базируется на принципе детального равновесия и основном кинетическом уравнении, записанном в форме закона сохранения частиц.

Через "скрытые" переменные могут быть выражены важные для анализа процессов БИТ "скрытые" величины, такие как сдвиг фаз между током внешнего воздействия и электрическим потенциалом кристаллографической плоскости, расположенной в области ДЭС; ионный ток между соседними параллельными плоскостями и т. д. Определенным комбинациям "скрытых" переменных соответствуют наблюдаемые в эксперименте величины, например, полное комплексное сопротивление (импеданс) гетероперехода ПСИП-ТЭ/ЭП.

Интерпретация данных импедансной спектроскопии и критика концепции "неосновных носителей заряда"

Общая теория линейных систем определяет термин "импеданс" через обобщенный закон Ома, т. е. через отношение сопряженных переменных "возмущение/отклик". Метод импеданса находит широкое применение при характеристике сложных систем. Поведение импеданса электрохимических систем с ТЭ/ЭП часто анализируют в терминах компонентов эквивалентных электрических схем (ЭЭС): R (сопротивление), C (емкость) и W (частотно-зависимый импеданс Варбурга). Согласно [18] ЭЭС-аналог выражает только основные свойства линейной системы, тогда как модель включает физико-электрохимическую концепцию, что позволяет интерпретировать поведение импеданса в терминах механизмов процессов.

Интерпретация частотного поведения импеданса гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП в терминах модели адсорбционной релаксации ДЭС дана в обзорах [19, 20]. В литературе отсутствуют экспериментальные данные о поведении идеально поляризуемых (блокирующих) гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП при

300 К, эквивалентная схема которых должна содержать единственную $C_{ДЭС}R$ -цепочку, где $C_{ДЭС}$ — емкость ДЭС. Известные ЭЭС, предложенные в рамках модели адсорбционной релаксации ДЭС [19, 20], включают наряду с относительно небольшой частотно-независимой плотностью емкости $C_{ДЭС}$ (~ 10 мкФ·см⁻²) одну или несколько $C_{адс}W$ -цепочек, где адсорбционная емкость $C_{адс} \gg C_{ДЭС}$. Согласно концепции "неосновных носителей" заряда [19, 20], "быстрые" процессы, связанные с основными носителями — ионами подвижного сорта, определяют $C_{ДЭС}$, а каждой $C_{адс}W$ -цепочке соответствует процесс медленной "адсорбции" — "десорбции" на ЭП одного из типов заряженных дефектов жесткой подрешетки ПСИП. В процессах медленной релаксации дефектной структуры энергии ДЭС переходит в теплоту. С уменьшением времени релаксации τ , частотно-емкостные и энергоемкостные характеристики гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП улучшаются. Концепция "неосновных носителей" предполагает, что кристаллическая структура в объеме и в приграничном слое ПСИП-ТЭ/ЭП, отвечающем за свойства на субнанометровом масштабе, различаются коренным образом. Если рассматриваемая концепция является фундаментальной, т. е. всегда отсутствуют условия БИТ на гетерогранице, то на основе ПСИП невозможно создать импульсные суперконденсаторы с плотностью емкости $\delta_C \gg 10$ мкФ·см⁻². Автономные микросистемы, беспроводные сети микросенсоров и микророботов должны восполнять израсходованную энергию, но плотность мощности источников ρ_W может быть мала. Поэтому напряжение, генерируемое в микросистемах, и плотность энергии ρ_E , аккумулируемой в суперконденсаторах, оказываются малы [8]. Величина ρ_E возрастает с увеличением δ_C . В работе [8] рассмотрена возможность создания на основе ПСИП импульсных суперконденсаторов для работы в глубоко субвольтовом режиме (с рекордно высокими значениями δ_C). Оценки показывают [8, 21], что путем дизайна гетерограниц ПСИП/ЭП [11] могут быть достигнуты значения $\delta_C \gg \sim 100$ мкФ при рабочем напряжении $\sim 0,1$ В.

Модель адсорбционной релаксации [19, 20], базирующаяся на концепции "неосновных" носителей, не учитывает такие факторы, как:

- отсутствие независимых данных о концентрациях неосновных носителей n_d ;
- концентрация ионов подвижного сорта n_i в ПСИП близка к предельно возможному значению ($\approx 10^{22}$ см⁻³), поэтому по определению $n_i \gg n_d$;
- отсутствие в литературе данных о формировании блокирующих гетеропереходов ПСИП-ТЭ/ЭП в условиях, стандартных для физики поверхности и гетерограниц;
- теоретическая возможность обеспечения условий БИТ в области структурно-упорядоченных (когерентных) гетерограниц ПСИП-ТЭ/ЭП [2, 9].

Поэтому выработка фундаментальной концепции БИТ на гетерограницах, т. е. более глубокое понимание процессов ионного транспорта на субнанометровом масштабе, позволит адекватно ин-

терпретировать данные импедансной спектроскопии гетеропереходов ТЭ/ЭП, а также откроет возможности для разработок импульсных суперконденсаторов микрометровых размеров, потребность в которых испытывают нанoeлектроника и нано(микро)системная техника [2, 9, 21, 22].

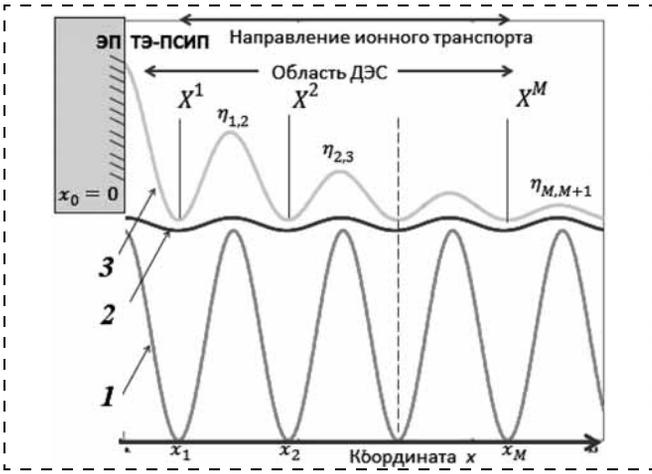
Динамико-кинетический подход для описания на субнанометровом масштабе процессов БИТ на когерентных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП

Структурно-динамическая модель (С-ДМ) постулирует:

- на несовершенной по структуре гетерогранице ПСИП-ТЭ/ЭП ионы подвижного сорта (катионы) находятся в потенциальном рельефе с $\eta \gg \eta_v$;
- величина η уменьшается по мере удаления от ЭП. С-ДМ с единых позиций (принцип логической простоты) рассматривает быстрые и медленные процессы в ДЭС как движение подвижных катионов в потенциальном рельефе разной глубины;
- на когерентном (полуккогерентном) гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП может существовать тонкая дискретная структура ДЭС, физическим носителем которой является ряд кристаллографических плоскостей определенной симметрии, параллельных поверхности ЭП и обеспечивающих условия БИТ перпендикулярно гетерогранице. Таким образом, в области ДЭС на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП величины η могут быть малы, как и в объеме ПСИП.

Рассмотрим идеально поляризуемый, структурно-упорядоченный (когерентный) гетеропереход ПСИП-ТЭ/ЭП. Пусть он сформирован методом вакуумной эпитаксиальной технологии. Кристаллографические плоскости, которые формируют ДЭС, обозначим как $X^i (i = 1, 2, \dots, M)$, где M — общее число кристаллографических плоскостей). Плоскости $X^i \in$ ПСИП ориентированы параллельно поверхности ЭП (X^0), в них катионы подвижного сорта находятся в минимумах потенциального рельефа "жесткой" анионной подрешетки, т. е. в ДЭС каналы БИТ в ПСИП расположены перпендикулярно границе и ориентированы вдоль направления электрического поля [11]. Чем больше индекс i , тем на большем расстоянии от ЭП находится плоскость X^i . Катионы перемещаются между плоскостями X^i и X^{i+1} через потенциальные барьеры $\eta_{i, i+1}$. В области ДЭС высота барьеров $\eta_{i, i+1}$ уменьшается с увеличением индекса i . Сравнительное представление о потенциальном рельефе в ионном кристалле ($\eta_v > 1$ эВ), в объеме ПСИП ($\eta_v < 0,2$ эВ) и на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП дано на рисунке.

В декартовой системе координат x, y, z будем решать одномерную по x задачу, где состояние катиона $i \in S$ однозначно определяет координата x_i плоскости ТЭ X^i (S — линейно упорядоченное множество). В отсутствие внешнего воздействия химический потенциал катионов не зависит от x_i , поэтому в наноструктуре $X^i (i = 1, 2, \dots, M)$ все равновесные концентрации катионов $n_i = n_0$. В ПСИП



Модель потенциального рельефа, в котором находятся катионы подвижного сорта:

1 — ионный кристалл; 2 — объем ПСИП; 3 — область ДЭС на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП; катионы перескакивают между минимумами рельефа (кристаллографические плоскости X^i) через потенциальные барьеры $\eta_{i, i+1}$, высота которых уменьшается по мере удаления от ЭП

α -RbAg₄I₅ расстояние Δ между соседними параллельными плоскостями X^i и X^{i+1} , перпендикулярными направлению каналов БИТ $\langle 100 \rangle$, составляет примерно 0,15 нм, в ПСИП α -AgI — примерно 0,12 нм [23, 24].

В предлагаемом методе в качестве "скрытых" переменных будем использовать концентрации n_i (заселенности состояний), которые при внешнем воздействии зависят от времени t . Проводим аналогию между моделью гетероперехода, где ионы подвижного сорта перемещаются по ряду потенциальных ям, в общем случае разной глубины, и моделями реакционной динамики, где набор значений энергии химической связи, т. е. множество различных состояний $\{S\}$, определяет соотношения концентраций молекул разного сорта. Физико-математический формализм реакционной динамики базируется на применении к множеству состояний $\{S\}$ принципа детального равновесия, который является следствием основных принципов квантовой механики и справедлив для марковских случайных процессов. Статистические свойства их таковы, что процессы в момент времени $t^* + dt$ ($dt > 0$) зависят только от процессов в момент времени t^* , но не от предшествующих процессов. Приложение принципа детального равновесия и основного кинетического уравнения к решаемой задаче представим в виде [25—27]

$$w_{i \rightarrow j} / w_{j \rightarrow i} = \exp[(E_i - E_j) / k_B T]; \quad (1)$$

$$dP_i / dt = \sum (P_j w_{j \rightarrow i} - P_i w_{i \rightarrow j}), \quad i \neq j; \quad i, j \in S, \quad (2)$$

где величины w — вероятности переходов катионов между состояниями в тонкой структуре ДЭС, т. е. переходы из одной плоскости в другую $X^i \leftrightarrow X^{i+1}$ через потенциальные барьеры высотой $\eta_{i, i+1}$; P_i — вероятность нахождения катиона в плоскости X^i (в состоянии i), а $(E_i - E_j)$ — разность энергий кати-

онов в состояниях i и j ; k_B — константа Больцмана; T — температура в К.

Для марковских процессов, протекающих в X^i ($i = 1, 2, \dots, M$), имеет место $P_i(t) \propto n_i(t)$, поскольку $P_i(t) = n_i(t) / \sum n_i$, где сумма $\sum n_i$ задается внешним воздействием. Тогда формула (2) принимает вид закона сохранения числа катионов:

$$dn_i / dt = \sum (n_j w_{j \rightarrow i} - n_i w_{i \rightarrow j}), \quad (3)$$

где суммирование проводится по $j (j \neq i)$. Величины E_i в формуле (1) определены с точностью до произвольной константы E^* , а формула (3) определяет $\{n_i\}$ с точностью до множителя N^* . Для X^i ($i \neq 1, M$) переходы возможны только в соседние плоскости X^{i+1} и X^{i-1} , поэтому в (3) $j = i \pm 1$. Для блокирующего ЭП переходы между X^0 и X^1 запрещены. Для X^M (происходят переходы $M \leftrightarrow M - 1$) введем в систему (3) в уравнение для dn_M / dt дополнительный член $\delta I_M(t)$ — плотность тока внешнего воздействия (граничное условие). Множество "скрытых" величин $\{n_i\}$ — переменные состояний, определяемые системой дифференциальных уравнений (3).

Вероятности w в формуле (3) зависят от направления вектора напряженности электрического поля. Если переходы катионов $i \rightarrow i + 1$ происходят по направлению поля, то для них потенциальный барьер меньше, чем $\eta_{i, i+1}$. Пусть поле между любыми соседними плоскостями X^i и X^{i+1} является однородным (приближение эффективного поля). Тогда дно потенциальной ямы с индексом i смещено вверх относительно дна ямы $i + 1$ на величину $(e^2 \Delta / \epsilon_0) \sum (n_j - n_0)$, а высота барьера для переходов $i \rightarrow i + 1$ ($i + 1 \rightarrow i$) будет меньше (больше), чем $\eta_{i, i+1}$, на величину полевой добавки $(\Omega_{i+1, M})$, зависящей через функции $\{n_j(t)\}$ от времени:

$$\Omega_{i+1, M}(t) \equiv (e^2 \Delta / 2 \epsilon_i \epsilon_0) \sum (n_j - n_0), \quad (4)$$

где $i + 1 \leq j \leq M$, e — заряд электрона; ϵ_i — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная. В кристаллах ПСИП равновесная концентрации вакантных позиций $n_{vac} \sim 5n_0$ [23, 24], однако в формуле (3) мы используем приближение $n_{vac} \gg n_0$, устраняющее возможность блокирования переходов $i \rightarrow j$.

Вероятности $w_{i \rightarrow i+1}$ пропорциональны частотам $\nu_{i \rightarrow i+1}$ соответствующих переходов. В свою очередь, $\nu_{i \rightarrow i+1} \propto \nu_D$ (частота колебаний кристаллической решетки, порядка Дебаевской частоты $\sim 10^{12} \text{ c}^{-1}$ [28]), т. е.

$$w_{i \rightarrow i+1}(t) \propto \nu_{i \rightarrow i+1} \approx \nu_D \exp\{-[\eta_{i, i+1} - \Omega_{i+1, M}] / k_B T\}; \quad (5)$$

$$w_{i+1 \rightarrow i}(t) \propto \nu_{i+1 \rightarrow i} \approx \nu_D \exp\{-[\eta_{i, i+1} + \Omega_{i+1, M}] / k_B T\}. \quad (6)$$

Таким образом, выражения (5) и (6) конкретизируют значения E^* и N^* в формулах (1) и (3), делают отношения $w_{i \rightarrow i+1} / w_{i+1 \rightarrow i}$ в (1) функциями времени и вводят динамику в кинетические уравне-

ния. Если в формуле (3) заменить величины w на v и умножить правую и левую части на элементарный заряд e , то получается выражение для плотности тока $\delta I_i(t)$, который протекает через плоскость X^i (потенциальный минимум с координатой x_i) при внешнем воздействии на гетеропереход:

$$\delta I_i(t) = e \sum (n_j v_{j \rightarrow i} - n_i v_{i \rightarrow j}), \quad (7)$$

где суммирование проводится по j ($j = 1, \dots, M, j \neq i$). Для произвольного индекса состояния j (кроме $j \neq 1, M$) переходы катионов возможны только в соседние плоскости X^{j+1} и X^{j-1} , т. е. правая часть (7) содержит четыре компоненты:

$$\delta I_j(t) = (\delta I_{j \rightarrow j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1}) + (\delta I_{j \rightarrow j-1} + \delta I_{j \leftarrow j-1}), \quad (8)$$

где выражение

$$\delta I_{j \rightarrow j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1} \equiv \delta I_{j, j+1}(t) \quad (9)$$

определяет результирующую плотность тока через потенциальный барьер, имеющий в равновесии при $\{n_j = n_0\}$ высоту $\eta_{j, j+1}$. Величина $\delta I_{j \rightarrow j+1}$ — ток через барьер $\eta_{j, j+1}$ слева направо, $\delta I_{j \leftarrow j+1}$ — ток через барьер $\eta_{j, j+1}$ справа налево (аналогично для $\delta I_{j \rightarrow j-1}$ и $\delta I_{j \leftarrow j-1}$).

Критерий малости внешнего воздействия по току

После прекращения внешнего воздействия на гетеропереход X^i ($i = 1, \dots, M$)/ЭП неравновесное распределение катионов (n_1, n_2, \dots, n_M) релаксирует к новому состоянию ($n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*$). При этом $\sum n_i = \sum n_i^*$, и через каждый из барьеров $\eta_{j, j+1}$ протекают два противоположно направленных тока $\delta I_{j \rightarrow j+1}$ и $\delta I_{j \leftarrow j+1}$. Результирующий ток (9) равен нулю в состоянии равновесия (в соответствии с принципом детального равновесия $|\delta I_{j \rightarrow j+1}| = |\delta I_{j \leftarrow j+1}|$). Модуль $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ можно оценить по формуле

$$|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \sim en_0 v_D \exp(-\eta_{j, j+1}/k_B T). \quad (10)$$

Величину $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ мы называем *плотностью тока обмена на потенциальном барьере* $\eta_{j, j+1}$. При $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$ и $v_D = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ плотность тока обмена имеет порядок $2,7 \cdot 10^{-1}$, $6,3 \cdot 10^2$ и $1,5 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для барьеров $\eta_{j, j+1}$ высотой 0,7, 0,5 и 0,3 эВ соответственно. Критерий малости внешнего воздействия по току можно записать в виде

$$|\delta I_{j, j+1}|/|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \ll 1. \quad (11)$$

Эффективная толщина ДЭС при поляризации гетероперехода ПСИП-ТЭ/ЭП

Эффективную толщину ДЭС ($L_{\text{эфф}}$) для ПСИП-ТЭ/ЭП в модели адсорбционной релаксации [19, 20] оценивают величиной $\sim 1 \text{ нм}$ при $C_{\text{дел}} \sim 10 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (300 К) [29]. Численное решение системы (3) с учетом формул (4)—(6) дает $L_{\text{эфф}} \sim 0,1 \text{ нм}$. Рассматриваемый результат относится к наноструктуре X^i ($i = 1, 2, \dots, M$), где $\eta_{i, i+1} = 0,7$

эВ ($i = 1, 2$ и 3), $\eta_{i, i+1} = 0,5 \text{ эВ}$ ($i = 4, 5$ и 6) и $\eta_{i, i+1} = 0,3 \text{ эВ}$ ($i = 7, 8$ и 9). При 300 К время релаксации рассматриваемой наноструктуры $\tau_r \approx 1 \text{ с}$, поэтому $c_i(3 \text{ с}) \approx \text{const}$. Рассчитанные значения $\{c_i(3 \text{ с}), i = 1, 2, 3$ и 4\} для n_0 в интервале $10^{17} \dots 10^{18} \text{ м}^{-2}$ удовлетворяют с точностью не хуже 15 % формуле

$$c_i(3 \text{ с}) = \text{const} \exp(-i\Delta/L), \quad (12)$$

где длина экранирования заряда $L \propto n_0^{-0,5}$. Для $\Delta = 0,15 \text{ нм}$ и $T = 300 \text{ К}$ получены значения $L \approx 0,52 \Delta \approx 0,08 \text{ нм}$ ($n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$) и $L \approx 1,44 \Delta$ ($n_0 = 10^{17} \text{ м}^{-2}$).

Аналогично, $L \propto T^{0,5}$ с точностью не хуже 5 % в интервале 300...380 К. Таким образом, зависимость L от n_0 и T такая же, как у длины экранирования заряда Дебая, для оценок толщины ДЭС можно принять, что:

$$L_{\text{эфф}} \approx L \propto (T/n_0)^{0,5}. \quad (13)$$

Численное решение системы дифференциальных уравнений (3)—(6) с граничными условиями, задающими внешнее воздействие, дает множество $\{n_i(t)\}$ переменных состояния. Определенным комбинациям $n_i(t)$ соответствуют скрытые и наблюдаемые физические величины, характеризующие процессы в ДЭС (например, сдвиг фаз между внешним током и потенциалом кристаллографической плоскости, импеданс (Z) гетероперехода и др.).

Таким образом, новый динамико-кинетический подход к описанию процессов БИТ на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП позволяет более глубоко, на субнанометровом уровне, понимать, моделировать и предсказывать особенности механизмов и процессов БИТ в области тонкой структуры ДЭС.

Результаты компьютерного моделирования и расчеты пространственно-временных, частотных и температурных зависимостей распределения заряда в тонкой структуре ДЭС на модельных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП на основании представленных в настоящей статье структурно-динамической модели, метода скрытых переменных и физико-математического формализма будут представлены в следующей статье.

Выводы

- Введен новый динамико-кинетический подход к описанию на субнанометровом масштабе процессов быстрого ионного транспорта (БИТ) на идеально поляризуемых когерентных переходах твердый электролит (ТЭ)/электронный проводник (ЭП), который включает: структурно-динамическую модель (С-ДМ), метод "скрытых" переменных, физико-математический формализм, оперирующий скрытыми переменными.
- Введено понятие "тонкой дискретной (кристаллической) структуры ДЭС" как распределение подвижных ионов на системе кристаллографических плоскостей ПСИП, расположенных в приграничном к электроду переходном слое на субнанометровом расстоянии друг от друга ($\approx 0,12 \dots 0,15 \text{ нм}$).

- Предложена структурно-динамическая модель (С-ДМ), в которой атомная структура границы определяет особенности БИТ в тонкой структуре ДЭС на гетеропереходе ТЭ/ЭП через распределение в ТЭ потенциальных ям по глубине.
- Проведено критическое сравнение С-ДМ с моделью адсорбционной релаксации, базирующейся на концепции "неосновных" носителей. Показано, что в отличие от модели адсорбционной релаксации, С-ДМ с единых позиций рассматривает быстрые и медленные процессы в двойном электрическом слое (ДЭС) на ТЭ/ЭП как движение ионов подвижного сорта в потенциальном рельефе разной глубины.
- Предложено описывать процессы БИТ на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП в терминах "скрытых переменных" — концентраций ионов подвижного сорта (n_j) на кристаллографических плоскостях в тонкой дискретной структуре ДЭС.
- Введен физико-математический формализм, базирующийся на принципе детального равновесия и основного кинетического уравнения в форме сохранения частиц (система дифференциальных уравнений для скрытых переменных, которые являются переменными состояниями динамической системы).
- Показано, что зависимость длины электростатического экранирования на гетеропереходе ТЭ/ЭП (эффективная толщина ДЭС — $L_{эфф}$) от температуры T и равновесной плотности подвижных ионов n_0 на кристаллографических плоскостях ДЭС аналогична зависимости длины экранирования заряда Дебая: $L_{эфф} \propto (T/n_0)^{0,5}$ ($L_{эфф} < 0,1$ нм при $T = 300$ К и $n_0 \approx 10^{18} \text{ м}^{-2}$).
- В рамках предложенного подхода введено понятие тока обмена $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ на потенциальном барьере высотой $\eta_{j,j+1}$ в тонкой структуре ДЭС, который определяется формулой $|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \sim en_0 v_D \exp(-\eta_{j,j+1}/k_B T)$; при $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300$ К и $v_D = \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ величина $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ имеет порядок $2,7 \cdot 10^{-1}$, $6,3 \cdot 10^2$ и $1,5 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для барьеров $\eta_{j,j+1}$ высотой 0,7, 0,5 и 0,3 эВ соответственно.
- Введен критерий малости внешнего воздействия по току, обеспечивающий применение принципа детального равновесия к описанию процессов ионного транспорта на идеально поляризованных гетеропереходах ПСИП-ТЭ/ЭП: $|\delta I_{j,j+1}|/|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \ll 1$, где $|\delta I_{j,j+1}|$ — модуль неравновесного тока через потенциальный барьер $\eta_{j,j+1}$; $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ — модуль равновесного тока обмена на потенциальном барьере $\eta_{j,j+1}$.

Список литературы

1. Bockris J., Reddy A. K. N., Gamboa-Aldeco M. Modern electrochemistry. Fundamentals of Electrodes (2d ed.) 2000. V. 2A. 780 p.
2. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. Вып. 7–8. С. 89–100.

3. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 1–9.
4. Деспотули А. Л., Андреева А. В., Рамбабу В. Наноионика — основа создания новых приборов для МСТ // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 2. С. 5–13.
5. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60 (4). P. 275–278.
6. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 2–11.
7. Despotuli A. L., Andreeva A. V. A short review on deep-sub-voltage nanoelectronics and related technologies // Int. Journal of Nanoscience. 2009. V. 8. N 4. P. 389–402.
8. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Nanoionic supercapacitors for energy accumulation in deep-sub-voltage regime // Перспективные материалы. Специальный выпуск (13). 2011. Т. 1. С. 277–284.
9. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Часть 1 // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2–10.
10. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники. Часть 2 // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 2–5.
11. Andreeva A. V., Despotuli A. L. Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. N 1&2. P. 152–160.
12. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Гетероструктуры на основе переходных суперионных проводников — новые функциональные материалы наноэлектроники // Перспективные материалы. Специальный выпуск (6). Часть 2. 2008. С. 41–45.
13. Maier J. Nanoionics: ionic charge carriers in small systems // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. V. 11 (17). P. 3011–3023.
14. Garcia-Barriocanal J., Rivera-Calzada A., Varela M. и др. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures // Science. 2008. V. 321. N 5889. P. 676–680.
15. Lehovec K. Space-charge layer and distribution of lattice defects at the surface of ionic crystals // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1123–1128.
16. Деспотули А. Л., Личкова Н. В., Миненкова Н. А., Носенко С. В. Получение и некоторые свойства тонких пленок твердых электролитов $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ и RbA_4I_5 // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1524–1528.
17. Sekimoto K. Stochastic energetics. Lecture Notes in Physics 799. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. P. 322.
18. Macdonald D. D. Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 1376–1388.
19. Укше Е. А., Букун Н. Г. Развитие модели адсорбционной релаксации двойного слоя в суперионных проводниках // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1373–1381.
20. Bukun N. G., Ukshe A. E. Impedance of solid electrolyte systems // Russian Journal of Electrochemistry. 2009. V. 45. N 1. P. 11–24.
21. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Advanced carbon nanostructures for advanced supercapacitors: what does it mean? // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011. V. 3. P. 119–124.
22. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Advanced nanostructures for advanced supercapacitors // Acta Physica Polonica A 2011. V. 120. N 2. P. 260–265.
23. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction process // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233–1314.
24. Flygare W. H., Huggins R. A. Theory of ionic transport in crystallographic tunnels // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 1199–1204.
25. Gorban A. N., Yablonsky G. S. Extended detailed balance for systems with irreversible reactions // Chemical Engineering Science. 2011. V. 66. N 21. P. 5388–5399.
26. Schnakenberg J. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 571–585.
27. Platini T. Measure of the violation of the detailed balance criterion: A possible definition of a "distance" from equilibrium // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. P. 011119.
28. Мепер Х. Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 536 с.
29. Bredikhin S., Hattori T., Ishigame M. Schottky barriers in superionic crystals // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 2444–2449.

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 11(148) ✧ 2012

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.
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.
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. А.
Норенков И. П.
Панич А. Е.
Панфилов Ю. В.
Петросянци К. О.
Петрунин В. Ф.
Путилов А. В.
Пятышев Е. Н.
Сухопаров А. И.
Телец В. А.
Тимошенков С. П.
Тодуа П. А.
Шубарев В. А.

Отв. секретарь
Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.
Чугунова А. В.

Учредитель:
Издательство
"Новые технологии"

Издается с 1999 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Вернер В. Д., Мальцев П. П., Сауров А. Н. МЭМС и третья индустриальная революция 2

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Воробьева А. И., Шулицкий Б. Г. Формирование массивов углеродных трубок на металлических электродах с использованием пористого оксида алюминия 5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Малышев К. В. Терагерцовый квантовый каскадный лазер на квазипериодических сверхрешетках. 12

Деспотуги А. Л., Андреева А. В. Компьютерное моделирование на субнанометровом масштабе ион-транспортных характеристик блокирующих гетеропереходов электронного проводника/твердый электролит 15

Голоденко Б. А., Голоденко А. Б. Фрактальное моделирование механизма порождения аморфности тетраэдрической атомной структуры 23

Амеличев В. В., Буданов В. М., Гусев Д. В., Михайлов Ю. А., Соколов М. Э., Суханов В. С., Тихонов Р. Д. Конструкция и технология создания матриц преобразователей давления для эндоскопических тактильных датчиков. 27

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Гетьман С. В., Алексеев С. А., Пинаев В. В., Дзюбаненко С. В. Технология корпусирования кристалла ПАВ-метки для систем радиочастотной идентификации для авто- и железнодорожного транспорта 30

Антипов А. А., Аракелян С. М., Кутровская С. В., Кучерик А. О., Макаров А. А., Осипов А. В., Зимин С. П. Лазерное получение коллоидных систем из наночастиц халькогенидов свинца и их осаждение на подложку с использованием капельной технологии 34

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Драгунов В. П., Доржиев В. Ю. Микроэлектромеханический генератор на основе дубликатора Беннета 39

Распопов В. Я., Иванов Ю. В., Парамонов П. П., Сабо Ю. И., Матвеев В. В., Шведов А. П. Резервная бесплатформенная система ориентации на отечественной измерительной базе 43

СИСТЕМЫ НА КРИСТАЛЛЕ

Мальцев П. П., Матвеев О. С., Гнатюк Д. Л., Лисицкий А. П., Федоров Ю. В., Крапунин Д. В., Бунегина С. Л. Многослойные планарные антенны. Часть 2. Обеспечение многочастотного режима круговой или эллиптической поляризации излучения. 46

Сеничкин А. П., Бугаев А. С., Ячменев А. Э. Особенности вольт-амперных характеристик системы нанонитей из атомов олова, встроенных в кристалл арсенида галлия 52

Contents 55

Аннотации на русском и английском языках с 1999 г. по настоящее время находятся в свободном доступе на сайтах журнала (<http://novtex.ru/nmst/>, <http://www.microsystems.ru>) и научной электронной библиотеки (<http://elibrary.ru>). Электронные версии полнотекстовых статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2010 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, Стромьинский пер., д. 4
e-mail: nmst@novtex.ru

имеют одинаковую высоту. Пики сохраняют свою форму в электрических полях $11...13 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и линейно зависят от поля. Это открывает перспективы создания многоцветного терагерцового лазера на квазипериодических сверхрешетках для нужд бурно развивающейся "терагерцовой технологии".

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-07-00007-а.

Список литературы

1. Rostami A., Rasooli H., Baghban H. Terahertz Technology. Fundamentals and Applications. New York: Springer, 2011. 245 p.
2. Rossi F. Theory of Semiconductor Quantum Devices. Microscopic Modeling and Simulation Strategies. New York: Springer, 2011. 380 p.
3. Кукушкин В. А. Частотноперестраиваемый безинверсный лазер дальнего инфракрасного и терагерцового диапазона на наногетероструктурах с квантовыми ямами // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 3. С. 7—14.

4. Macia E. Exploiting aperiodic designs in nanophotonic devices // Reports on Progress in Physics. 2012. V. 75, N 036502. P. 1—42.

5. Quasi-periodic distributed feedback laser / L. Mahler, A. Tredicucci, F. Beltram et al. // Nature Photonics. 2010. V. 4, N 3. P. 165—169.

6. Compact model for the efficient simulation of the optical gain and transport properties in THz quantum-cascade lasers / L. Schrottke, M. Giehler, M. Wienold et al // Semiconductor Science and Technology. 2010. V. 25. N 4. P. 045025-1—045025-14.

7. Indjin D., Harrison P., Kelsall R. W., Ikonik Z. Self-consistent scattering theory of transport and output characteristics of quantum cascade lasers // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91. N 11. P. 9019—9026.

8. Cassan E. On the reduction of direct tunneling leakage through ultrathin gate oxides by a one-dimensional Schrödinger—Poisson solver // Journal of Applied Physics. 2000. V. 87, N 11. P. 7931—7939.

9. Terahertz quantum-cascade lasers based on a three-well active module / H. Luo, S. R. Laframboise, Z. R. Wasilewski et al. // Applied Physics Letters. 2007. V. 90, N 4. P. 041112-1—041112-3.

10. Macia E. Aperiodic structures in condensed matter: fundamentals and applications. New York: CRC Press, 2009. 443 p.

УДК 621.38

А. Л. Деспотули, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: despot@ipmt-hpm.ac.ru,

А. В. Андреева, д-р физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотр., e-mail: andreeva@ipmt-hpm.ac.ru, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА СУБНАНОМЕТРОВОМ МАСШТАБЕ ИОН-ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БЛОКИРУЮЩИХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОВОДНИК/ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Поступила в редакцию 14.06.2012

На основе нового структурно-динамико-кинетического подхода наноионики выполнены вычислительные эксперименты, в которых процессы быстрого ионного транспорта (БИТ) в области идеально поляризуемых когерентных гетеропереходов электронный проводник/твердый электролит—передовой суперионный проводник (ПСИП) исследованы с субнанометровым разрешением. Ион-транспортные "скрытые" переменные и наблюдаемые физические величины рассчитаны на временных масштабах $10-10^{-7}$ с. Предложенная компьютерная модель позволяет предсказывать БИТ-характеристики суперконденсаторов на основе ПСИП-приборов, которые необходимы для развития наноэлектроники и микросистемной техники.

Ключевые слова: наноионика, наноионные приборы, твердые электролиты, передовые суперионные проводники, блокирующие гетеропереходы, быстрый ионный транспорт, компьютерное моделирование, скрытые и наблюдаемые величины, детальное равновесие, кинетическое уравнение

Введение

Когнитивное значение "скрытых" переменных и параметров возрастает с развитием нанотехнологий [1]. Наноионика [2] передовых суперионных проводников (ПСИП) [3] — твердых тел с кристаллической структурой, близкой к оптимальной для быстрого ионного транспорта (БИТ), также должна использовать модели и методы, которые с помощью "скрытых" переменных дают детальное описание процессов и механизмов БИТ в наносистемах. В работе [4] предложен новый структурно-динамико-кинетический подход, позволяющий с субнанометровым разрешением описывать процессы БИТ в области идеально поляризуемых гетеропереходов электронный проводник/твердый электролит (ЭП/ТЭ) — функциональных элементов перспективных приборов наноэлектроники и нано(микро)системной техники. Подход [4] включает:

1) структурно-динамическую модель (С—ДМ), которая с единых позиций рассматривает быстрые и медленные процессы в области ЭП/ТЭ—ПСИП как движение ионов подвижного сорта в потенциальном рельефе, искаженном на гетерогранице;

2) метод "скрытых" переменных, рассматривающий процессы БИТ на субнанометровом масштабе в терминах концентраций ионов подвижного сорта на кристаллографических плоскостях (множество

состояний) в области тонкой структуры двойного электрического слоя (ДЭС);

3) физико-математический формализм, оперирующий "скрытыми" переменными, базирующийся на понятии детального баланса и кинетическом уравнении в форме закона сохранения частиц.

С помощью подхода [4] могут быть найдены функции распределения заряда в ДЭС на структурно-упорядоченном (когерентном) гетеропереходе ЭП/ТЭ—ПСИП, где существует дискретная система параллельных кристаллографических плоскостей, заселенность которых ионами подвижного сорта зависит от внешнего воздействия.

В настоящей работе на основе 1)—3) выполнено численное моделирование ион-транспортных процессов в области идеально поляризуемых когерентных гетеропереходов ЭП/ТЭ—ПСИП. Расчеты сделаны для случая малых, вызванных внешним воздействием, неравновесных токов в кристаллической структуре ДЭС. Генератор тока (имитатор внешнего воздействия) задает режим формирования ДЭС (в условиях отсутствия фарадеевских реакций), изменяя концентрацию катионов подвижного сорта на заданных кристаллографических плоскостях в приграничной области ТЭ и электронную плотность на поверхности ЭП. Моделирование по 1)—3) в сочетании с методами кристаллограничного дизайна [5] открывает перспективы проектных исследований по созданию новых приборов с БИТ, в том числе трехэлектродных [6]. Согласно [2], в наноприборах может быть реализована идея контролируемого влияния электрода на особые ион-транспортные свойства области ДЭС.

Расчеты и моделирование процессов в ДЭС на гетеропереходах ЭП/ТЭ—ПСИП выполнены с помощью специально разработанного программного комплекса, который базируется на стандартных командах пакета Wolfram Mathematica.

1. Основы нового подхода для описания процессов БИТ в области идеально поляризуемых когерентных гетеропереходов ЭП/ТЭ—ПСИП

В работе [4] идеально поляризуемый гетеропереход ЭП/ X^i ($i = 1, 2, \dots, M$) рассматривается как когерентный. Кристаллографические плоскости X^i ($i = 1, 2, \dots, M$), где катионы подвижного сорта находятся в минимумах потенциального рельефа "жесткой" анионной подрешетки ТЭ—ПСИП, считаем ориентированными параллельно поверхности ЭП (X^0). Система плоскостей X^i ($i = 1, 2, \dots, M$) расположена в области формирования ДЭС. Концентрацию "неосновных носителей" (дефекты жесткой подрешетки ТЭ—ПСИП) считаем незначительной. В декартовой системе координат x, y, z решаем одномерную по x задачу, в которой состояние катиона $i \in S$ в ТЭ—ПСИП однозначно определяет координата x_i плоскости X^i (S — линейно упорядо-

ченное множество). Химический потенциал катионов не зависит от x_i , поэтому на X^i ($i = 1, 2, \dots, M$) равновесные концентрации катионов равны n_0 . Катионы перемещаются между плоскостями X^i и X^{i+1} через потенциальные барьеры высотой $\eta_{i, i+1}$. В ПСИП—ТЭ α -RbAg₄I₅ расстояние Δ между соседними параллельными плоскостями X^i и X^{i+1} , направление нормали к которым совпадает с направлением каналов БИТ $\langle 100 \rangle$, составляет примерно 0,15 нм, в ПСИП α -AgI — примерно 0,12 нм [7, 8]. В области ДЭС высота барьеров $\eta_{i, i+1}$ уменьшается с увеличением индекса i , т. е. по мере удаления от ЭП. Представление об изменении потенциального рельефа в области ДЭС на гетеропереходе ЭП/ТЭ—ПСИП дает рис. 1.

"Скрытыми" переменными являются концентрации n_i (заселенности состояний $i \in S$), которые при внешнем воздействии на гетеропереход являются функциями t . Для гетероперехода ЭП/ТЭ—ПСИП принцип детального равновесия и основное кинетическое уравнение можно записать в виде уравнений [9—11]

$$w_{i \rightarrow j} / w_{j \rightarrow i} = \exp[(E_i - E_j) / k_B T]; \quad (1)$$

$$dP_i / dt = \Sigma (P_j w_{j \rightarrow i} - P_i w_{i \rightarrow j}), \quad i \neq j; \quad i, j \in S, \quad (2)$$

где величины w — вероятности переходов катионов между состояниями в тонкой структуре ДЭС, т. е. переходы из одной плоскости в другую $X^i \leftrightarrow X^{i+1}$ через потенциальные барьеры высотой $\eta_{i, i+1}$; P_i — вероятность найти катион в X^i (в состоянии i); $(E_i - E_j)$ — разность энергий катионов в состояниях i и j ; k_B — константа Больцмана; T — температура в К.

Принцип детального равновесия выполняется для марковских случайных процессов, у которых статистические свойства в момент времени $t^* + dt$ ($dt > 0$) зависят только от процессов при t^* . Для

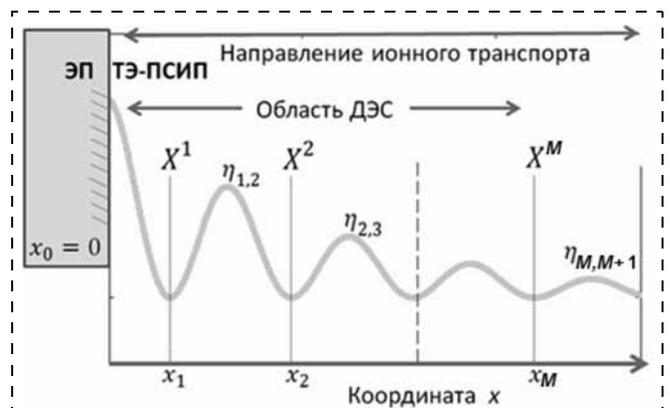


Рис. 1. Одномерная модель потенциального рельефа, в котором находятся катионы подвижного сорта в области ДЭС на когерентном гетеропереходе ЭП/ТЭ—ПСИП. Катионы перескакивают между минимумами рельефа, помечаемыми индексом состояния i (кристаллографические плоскости X^i), через потенциальные барьеры с уменьшающейся по мере удаления от ЭП высотой $\eta_{i, i+1}$

марковских процессов, протекающих в наноструктуре X^i ($i = 1, 2, \dots, M$), выполняется $P_i(t) \propto n_i(t)$, поскольку

$$P_i(t) = n_i(t)/\Sigma n_i,$$

где сумма Σn_i задается внешним воздействием. Тогда формула (2) принимает вид закона сохранения числа катионов:

$$dn_i/dt = \Sigma (n_j w_{j \rightarrow i} - n_i w_{i \rightarrow j}), \quad (3)$$

где суммирование проводится по j ($j \neq i$). Величины E_i в формуле (1) определены с точностью до произвольной константы E^* , а формула (3) определяет $\{n_j\}$ с точностью до множителя N^* . Для X^i ($i \neq 1, M$) переходы возможны только в соседние плоскости X^{i+1} и X^{i-1} , поэтому в (3) $j = i \pm 1$. Для блокирующего ЭП переходы между X^0 и X^1 запрещены, а для X^M происходят переходы $M \leftrightarrow M - 1$. В систему уравнений (3) введем для dn_M/dt дополнительный член $\delta I_M(t)$ — плотность тока внешнего воздействия (граничное условие). Множество "скрытых" величин $\{n_j\}$ — переменные состояний, определяемые системой дифференциальных уравнений (3).

Вероятности w в формуле (3) зависят от направления вектора напряженности электрического поля. Пусть поле между любыми соседними плоскостями X^i и X^{i+1} является однородным (приближение эффективного поля). Для переходов катионов $i \rightarrow i + 1$, которые происходят по направлению поля, дно потенциальной ямы с индексом i смещено вверх относительно дна ямы $i + 1$ на величину $(e^2 \Delta / \epsilon \epsilon_0) \Sigma (n_j - n_0)$, а высота барьера для переходов $i \rightarrow i + 1$ ($i + 1 \rightarrow i$) будет меньше (больше), чем $\eta_{i, i+1}$, на величину полевой добавки $(\Omega_{i+1, M})$, зависящей через функции $\{n_j\}$ от t :

$$\Omega_{i+1, M}(t) \equiv (e^2 \Delta / 2 \epsilon \epsilon_0) \Sigma (n_j - n_0), \quad (4)$$

где $i + 1 \leq j \leq M$; e — заряд электрона; ϵ_i — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная. В кристаллах ПСИП равновесные концентрации вакантных позиций $n_{vac} \sim 5n_0$ [7, 8], однако в (3) мы используем приближение $n_{vac} \gg n_0$, которое устраняет возможность блокировки переходов $i \rightarrow j$.

Вероятности $w_{i \rightarrow i+1}$ пропорциональны частотам $v_{i \rightarrow i+1}$ соответствующих переходов. В свою очередь, $v_{i \rightarrow i+1} \propto v_D$ (частота колебаний кристал-

лической решетки, порядка Дебаевской частоты $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [12]), т. е.

$$w_{i \rightarrow i+1}(t) \propto v_{i \rightarrow i+1} \approx v_D \exp\left\{-\left[\eta_{i, i+1} - \Omega_{i+1, M}\right]/k_B T\right\}; \quad (5)$$

$$w_{i+1 \rightarrow i}(t) \propto v_{i+1 \rightarrow i} \approx v_D \exp\left\{-\left[\eta_{i, i+1} + \Omega_{i+1, M}\right]/k_B T\right\}. \quad (6)$$

Таким образом, формулы (5) и (6) конкретизируют значения E^* и N^* в (1) и (3), делают отношения $w_{i \rightarrow i+1}/w_{i+1 \rightarrow i}$ в (1) функциями времени, а также вводят динамику в кинетические уравнения. Замена в (3) величин w на v и умножение правой и левой частей на элементарный заряд e , дают выражение для индуцированных внешним воздействием токов $\delta I_i(t)$, которые протекают в тонкой структуре ДЭС через соответствующие плоскости X^i (минимум потенциального рельефа с координатой x_j):

$$\delta I_i(t) = e \Sigma (n_j v_{j \rightarrow i} - n_i v_{i \rightarrow j}), \quad (7)$$

где суммирование проводится по j ($j = 1, \dots, M, j \neq i$). Для произвольного j (кроме $j = 1, M$) переходы катионов возможны только в соседние плоскости X^{j+1} и X^{j-1} , т. е. правая часть (7) содержит четыре компоненты:

$$\delta I_j(t) = (\delta I_{j \rightarrow j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1}) + (\delta I_{j \rightarrow j-1} + \delta I_{j \leftarrow j-1}), \quad (8)$$

где величина

$$\delta I_{j \rightarrow j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1} \equiv \delta I_{j, j+1}(t) \quad (9)$$

определяет результирующую плотность тока через потенциальный барьер, имеющий высоту $\eta_{j, j+1}$, если все величины $\{n_j\}$ равны n_0 . Компонента $\delta I_{j \rightarrow j+1}$ ($\delta I_{j \leftarrow j+1}$) представляет ток катионов через барьер $\eta_{j, j+1}$ в положительном (отрицательном) направлении оси x . Аналогичный смысл имеют $\delta I_{j \rightarrow j-1}$ и $\delta I_{j \leftarrow j-1}$.

Оценка эффективной толщины ДЭС ($L_{\text{эфф}}$) выполнена в работе [4]. Показано, что у характерной длины L проникновения электрического поля в ПСИП на гетеропереходе ПСИП-ТЭ/ЭП зависимость от n_0 и T такая же, как у длины экранирования заряда Дебая, т. е. для оценок толщины ДЭС можно принять:

$$L_{\text{эфф}} \approx L \propto (T/n_0)^{0,5}. \quad (10)$$

Численное решение системы (3) с учетом формул (4)–(6) дает $L_{\text{эфф}} < 0,1 \text{ нм}$ при $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $T = 300 \text{ К}$.

2. Компьютерное моделирование. Пространственно-временные, частотные, концентрационные и температурные зависимости распределения заряда в тонкой структуре ДЭС на гетеропереходах ЭП/ТЭ—ПСИП.

2.1. Устойчивость решения системы дифференциальных уравнений

Численное решение системы (3)—(6) с граничными условиями, задающими внешнее воздействие, дает множество $\{n_i(t)\}$ переменных состояния. Определенным комбинациям $n_i(t)$ соответствуют скрытые физические величины (например, сдвиг фаз между внешним током и потенциалом кристаллографической плоскости) и наблюдаемые величины (например, импеданс Z гетероперехода), которые характеризуют процессы в ДЭС. Внешнее воздействие на ЭП/ X^i ($i = 1, \dots, M$) создает неравновесное распределение катионов в тонкой структуре ДЭС. После прекращения воздействия это распределение (n_1, n_2, \dots, n_M) релаксирует к аттрактору $(n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*)$, при этом выполняется закон сохранения заряда на гетеропереходе, отключенном от нагрузки:

$$e \sum n_i = e \sum n_i^* = \text{const}. \quad (11)$$

Решение системы уравнений (3) с учетом (4)—(6) и (11) должно обладать свойством устойчивости, т. е. любые начальные неравновесные распределения катионов (n_1, n_2, \dots, n_M) , удовлетворяющие условию (11), должны при $t \rightarrow \infty$ переходить в $(n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*)$. На рис. 2 показано поведение разности двух решений $y_i(t) - Y_i(t)$, где $i = 1 \dots 10$. Функции $y_i(t)$ и $Y_i(t)$ — относительные изменения заселенности $(n_i - n_0)/n_0$ состояния i при разных начальных распределениях катионов в тонкой структуре ДЭС (условие $\sum n_i =$

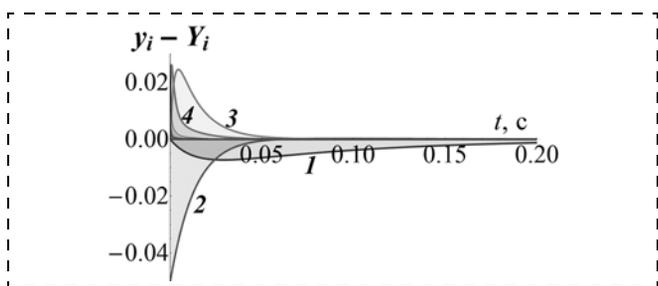


Рис. 2. Временные зависимости $y_i(t) - Y_i(t)$, где функции y_i и Y_i соответствуют разным начальным распределениям катионов в ДЭС на гетеропереходе ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$), $T = 300$ К, $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Решение $y_i(t)$ отвечает дефициту катионов на плоскости X^2 , в случае $Y_i(t)$ дефицит катионов был на X^{10} ($n_2 = n_{10} < n_0$). Последовательность потенциальных барьеров:

$\eta_{1,2} = 0,7$ эВ, $\eta_{2,3} = 0,65$ эВ, $\eta_{3,4} = 0,6$ эВ, $\eta_{4,5} = 0,55$ эВ, $\eta_{5,6} = 0,5$ эВ, $\eta_{6,7} = 0,5$ эВ и $\eta_{i,i+1} = 0,3$ эВ ($i = 7, 8$ и 9). Номера графиков соответствуют индексу i кристаллографической плоскости. Для наглядности, величина $y_i(t) - Y_i(t)$ увеличена в 10 раз

$= \text{const}$ выполняется). Решение $y_i(t)$ соответствует начальному распределению $\{n_0(x_1), n_2(x_2), n_0(x_3), n_0(x_4), n_0(x_5), n_0(x_6), n_0(x_7), n_0(x_8), n_0(x_9), n_0(x_{10}), t_0 = 0\}$ а $Y_i(t)$ — распределению $\{n_0(x_1), n_0(x_2), n_0(x_3), n_0(x_4), n_0(x_5), n_0(x_6), n_0(x_7), n_0(x_8), n_0(x_9), n_{10}(x_{10}), t_0 = 0\}$, где $n_2(x_2) = n_{10}(x_{10}) < n_0$. Рис. 2 доказывает устойчивость решений системы (3) с учетом (4)—(6), (11) и показывает, что при $T = 300$ К, $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ в неравновесном ДЭС время релаксации $\tau_r < 1$ с.

2.2. Основной фактор релаксации. Увеличение емкости ДЭС в пределе $t \rightarrow \infty$

На рис. 3 приведены результаты расчета системы уравнений (3)—(6) для функций $y_i(t) = (n_i - n_0)/n_0$, соответствующих гетеропереходе ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$), где $\eta_{i,i+1} = 0,7$ эВ ($i = 1 \dots 9$), $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300$ К. В момент $t = 0$ дефицит катионов (5 %) был только на X^{10} . Время релаксации гетероперехода $\tau_r < 1$ с. Величины $y_3(t) \dots y_8(t)$ малы по сравнению с $y_1(t), y_2(t), y_9(t)$ и $y_{10}(t)$. Это доказывает, что действующее электрическое поле является основным фактором релаксации при малых отклонениях y_i от нулевых равновесных значений.

Напряжение на гетеропереходе ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$) уменьшается при релаксации (выполняется условие $e \sum n_i = \text{const}$), поэтому при $t \rightarrow \infty$ емкость ДЭС ($C_{\text{ДЭС}}$) возрастает. Это соответствует представленным в литературе экспериментальным данным, но противоречит интерпретациям [13, 14], когда на основе модели адсорбционной релаксации ДЭС и концепции неосновных носителей заряда в эквивалентные электрические схемы гетеропереходов ПСИП/ЭП вводят адсорбционную емкость $C_{\text{ад}} = \text{const}$ ($C_{\text{ад}} \gg C_{\text{ДЭС}} = \text{const}$), с помощью которой согласуют расчетные и экспериментальные данные для низкочастотного внешнего воздействия.

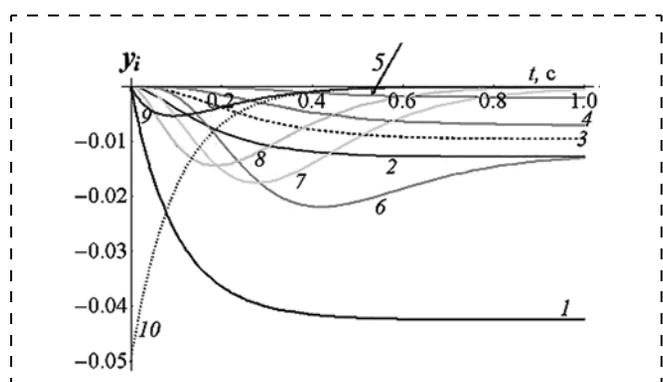


Рис. 3. Релаксация заряда в ДЭС на гетеропереходе ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$), где $\eta_{i,i+1} = 0,7$ эВ, $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300$ К. Номера графиков $1 \dots 10$ соответствуют индексу i кристаллографической плоскости. Для наглядности, ряд величин $y_i(t) = (n_i - n_0)/n_0$ показан в увеличенном масштабе: $2y_2, 10y_3, 50y_4, 100y_5, 400y_6, 500y_7, 50y_8, 2y_9$

2.3. Детальный баланс и принцип минимума энергии

Настоящая работа базируется на понятии детального баланса, сущность и физические основы которого продолжают обсуждать в научной литературе [15]. Вблизи аттрактора $(n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*)$ обращаются в нуль не только величины $y_i(t) - Y_i^*(t)$ (см. рис. 2), но и токи $\delta I_{j, j+1}(t)$, протекающие в тонкой структуре ДЭС (рис. 4). При этом (3) принимает вид уравнения детального баланса

$$n_j w_{j \rightarrow j+1} = n_{j+1} w_{j+1 \rightarrow j} \quad (12)$$

Величина $(\Xi - \Xi^*)/\Xi^*$, где Ξ — энергия электростатического поля неравновесного распределения (n_1, n_2, \dots, n_M) , а Ξ^* — энергия поля аттрактора $(n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*)$, может служить мерой неравновесности распределения заряда в ДЭС (условие $\sum n_i = \text{const}$ выполняется). Рис. 5 соотносит изменение токов $\delta I_{1,2}, \delta I_{2,3}$ и $\delta I_{3,4}$ в ДЭС ($\delta I_{3,4} \gg \delta I_{j, j+1}(t)$, $j > 3$) с изменением $(\Xi - \Xi^*)/\Xi^*$.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что при релаксации ДЭС на гетеропереходе

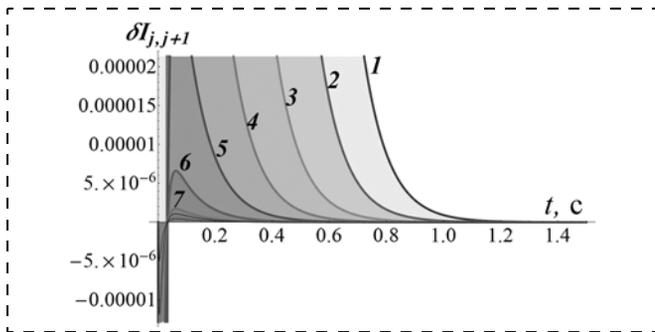


Рис. 4. Установление детального баланса в ДЭС, обращение в нуль $\delta I_{j, j+1}(t) = \delta I_{j \rightarrow j+1} + \delta I_{j \leftarrow j+1}$ плотностей токов ($\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$) при релаксации неравновесного распределения катионов в ДЭС. Номера графиков 1...7 соответствуют индексу i кристаллографической плоскости

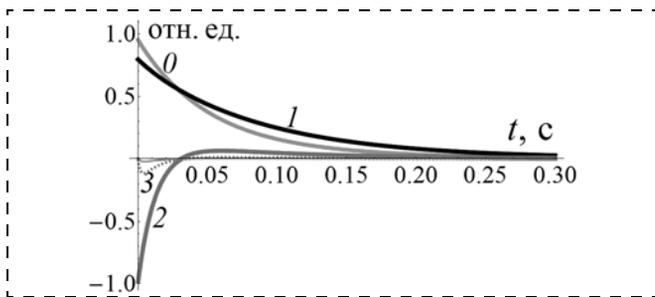


Рис. 5. Временные зависимости относительной энергии $(\Xi - \Xi^*)/\Xi^*$ и плотностей тока $\delta I_{1,2}, \delta I_{2,3}, \delta I_{3,4}$ (произвольный масштаб) в тонкой структуре ДЭС. Номера графиков 1, 2 и 3 соответствуют индексу i кристаллографической плоскости. Номер графика 0 соответствует величине $(\Xi - \Xi^*)/\Xi^*$. Исходное распределение катионов в потенциальном рельефе, как для рис. 2: $\{n_0(x_1), n_0(x_2), n_0(x_3), n_0(x_4), n_0(x_5), n_0(x_6), n_0(x_7), n_0(x_8), n_0(x_9), n_0(x_{10}), t_0 = 0\}$, где $n_2 < n_0$

Ξ/χ^i ($i = 1 \dots M$) возникает ряд причинно-следственных связей: произвольное неравновесное распределение заряда \rightarrow отклонение чисел заполнения n_j и вероятностей переходов $w_{j+1 \rightarrow j}$ от значений, задаваемых детальным балансом \rightarrow появление транспортных процессов с суммарными потоками $\delta I_{j, j+1}(t)$, которые стремятся к нулю с уменьшением $(\Xi - \Xi^*)/\Xi^* \rightarrow$ достижение аттрактора с минимумом энергии.

В литературе принцип минимума энергии обычно указывают в качестве фундаментальной основы, управляющей эволюцией неравновесных физико-химических систем. Компьютерный эксперимент показывает: глобальный по отношению к системе частиц принцип наименьшей энергии является следствием согласованных (дальнодействующим кулоновским взаимодействием) переходов отдельных частиц в локальные состояния, имеющие только "в среднем" все меньшую энергию.

2.4. Гармоническое внешнее воздействие на гетеропереход

Результирующий ток (9) равен нулю в состоянии равновесия (в соответствии с принципом детального равновесия $|\delta I_{j \rightarrow j+1}| = |\delta I_{j \leftarrow j+1}|$). Модуль $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ можно оценить по формуле [4]:

$$|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \sim en_0 v_D \exp(-\eta_{j, j+1}/k_B T). \quad (13)$$

Величина $|\delta I_{j \rightarrow j+1}|$ — плотность тока обмена на потенциальном барьере $\eta_{j, j+1}$ [4]. При $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$ и $v_D = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ток обмена имеет порядок $2,7 \cdot 10^{-1}, 6,3 \cdot 10^2$ и $1,5 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для барьеров $\eta_{j, j+1}$ высотой 0,7, 0,5 и 0,3 эВ соответственно. Критерий малости внешнего воздействия по току можно записать в виде [4]:

$$|\delta I_{j, j+1}|/|\delta I_{j \rightarrow j+1}| \ll 1. \quad (14)$$

На рис. 6 и 7 показаны переменные токи $\delta I_{j, j+1}(t)$, протекающие через потенциальные барьеры $\eta_{j, j+1}$

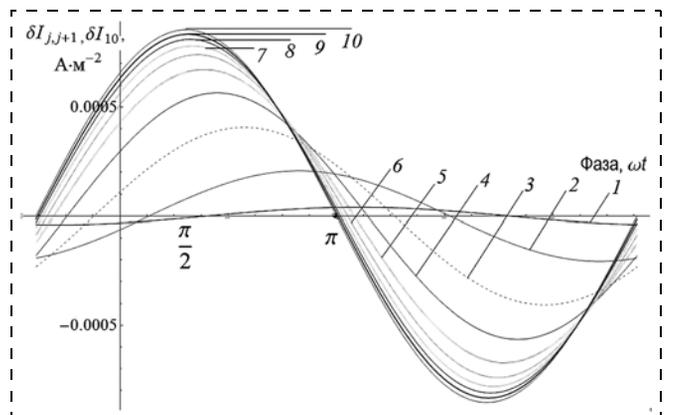


Рис. 6. Плотность тока внешнего воздействия $\delta I_{10}(t) = \delta I_{10} \sin(\omega t)$ и переменные токи ионной проводимости $\delta I_{j, j+1}(t)$ в тонкой структуре ДЭС на модельном гетеропереходе Ξ/χ^i ($i = 1 \dots 10$). Номера графиков 1...9 соответствуют индексу i кристаллографической плоскости, номер 10 — ток, который генератор тока задает на плоскости с индексом $i = 10$. Линейная частота $\omega/2\pi = 900 \text{ Гц}$, $T = 300 \text{ К}$, $n_0 = 10^{17} \text{ м}^{-2}$

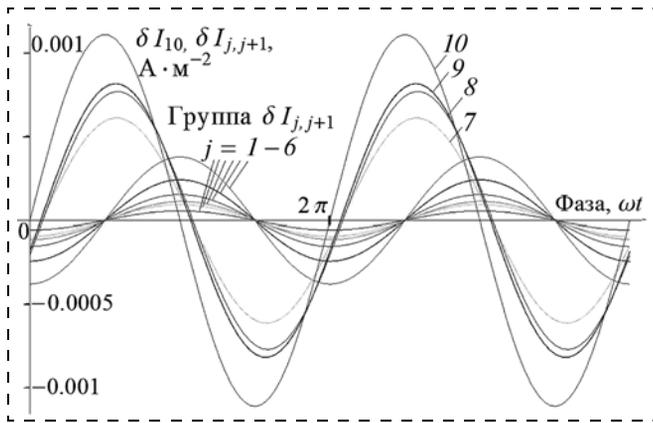


Рис. 7. Ток внешнего воздействия $\delta I_{10}(t) = \delta I \sin(\omega t)$ и переменные токи ионной проводимости $\delta J_{j,j+1}(t)$ в тонкой структуре ДЭС на модельном гетеропереходе ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$). Номера графиков 7, 8 и 9 соответствуют индексу i кристаллографической плоскости, номер 10 — ток, который генератор тока задает на плоскости с индексом $i = 10$. Линейная частота $\omega/2\pi = 10^6$ Гц, $T = 300$ К, $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Для наглядности, амплитуды $\delta I_{1,2}$ и $\delta I_{2,3}$ увеличены на графиках в 50 000 раз, $\delta I_{3,4}$ — в 5000 раз, $\delta I_{4,5}$ — в 500 раз, $\delta I_{5,6}$ и $\delta I_{6,7}$ — в 50 раз, δI_{10} увеличен на 30 %

в области ДЭС гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1, 2, \dots, M$), где $\eta_{1,2} = 0,7$ эВ, $\eta_{2,3} = 0,65$ эВ, $\eta_{3,4} = 0,6$ эВ, $\eta_{4,5} = 0,55$ эВ, $\eta_{5,6} = 0,5$ эВ, $\eta_{6,7} = 0,5$ эВ и $\eta_{i,i+1} = 0,3$ эВ ($i = 7, 8$ и 9), $T = 300$ К и 380 К и $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и 10^{17} м^{-2} . Внешнее воздействие генератор тока задает на X^{10} , плотность тока $\delta I_{10}(t) = \delta I \sin(\omega t)$, амплитуда которого удовлетворяет критерию малости (14): $\delta I \ll \max|\delta J_{j \rightarrow j+1}|$ для всех $\eta_{i,i+1}$.

Из результатов расчетов следует (рис. 6 и 7), что с увеличением частоты $\omega/2\pi$ внешнего воздействия уменьшаются плотности токов $\delta J_{j,j+1}(t)$ через барьеры высотой 0,7, 0,5, 0,6, 0,55, 0,5, 0,5 эВ, а сдвиги фаз между $\delta I_{10}(t)$ и $\delta J_{j,j+1}(t)$ возрастают. При $\omega/2\pi = 10^6$ Гц вещество в области между плоскостями $X^0 - X^7$ проявляет диэлектрические свойства (токи $\delta I_{1,2}$, $\delta I_{2,3}$, $\delta I_{3,4}$, $\delta I_{4,5}$, $\delta I_{5,6}$ и $\delta I_{6,7}$ малы).

2.5. Гармоническое внешнее воздействие: импеданс гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1 \dots 10$)

Разность потенциалов между кристаллографической плоскостью X^{10} (граница гетероперехода со стороны ТЭ—ПСИП) и ЭП определим как

$$U_{10,0}(t) = \sum U_{i+1,i}(t), \quad 0 \leq i \leq 10, \quad (15)$$

где $U_{i+1,i}(t)$ — разность потенциалов между X^{i+1} и X^i . Например,

$$U_{6,5}(t) = (e\Delta/\epsilon_0\epsilon_5) \sum (n_i - n_0), \quad 6 \leq i \leq 10, \quad (16)$$

где ϵ_5 — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость слоя между плоскостями

X^5 и X^6 , ϵ_0 — электрическая постоянная. Условие отсутствия электрохимической реакции на ЭП можно записать для ПСИП с катионной проводимостью в виде: $U_{10,0}(t) \leq 0$. Напряжение на гетеропереходе определим как $V_{10,0}(t) \equiv -U_{10,0}(t)$. В общей теории линейных систем термин "импеданс" вводят через обобщенный закон Ома, т. е. через отношение сопряженных переменных ("возмущение" и "отклик") [16]. В области линейного приближения обычно используют метод комплексных амплитуд, т. е. осуществляют замену переменных

$$\text{"возмущение"} \quad \delta I_{10}(t) \rightarrow \delta I \exp(i\omega t), \quad (17)$$

$$\text{"отклик"} \quad V_{10,0}(t) \rightarrow V_{10,0} \exp(i\omega t + i\varphi). \quad (18)$$

Это позволяет определить импеданс гетероперехода Z , как $V_{10,0} \exp(i\omega t + i\varphi) / \delta I \exp(i\omega t) \equiv Z$, где $V_{10,0}$ и δI — действительные числа, амплитуды напряжения на гетеропереходе и задаваемой генератором тока плотности тока через плоскость X^{10} , i — мнимая единица, $\varphi < 0$ при емкостном характере Z . Расчет по (3)—(6) при значениях $n_0 = 10^{17} \text{ м}^{-2}$, $T = 380$ К, $\eta_{i,i+1} = 0,7$ эВ ($i = 1, 2$ и 3), $\eta_{i,i+1} = 0,5$ эВ ($i = 4, 5$ и 6), $\eta_{i,i+1} = 0,3$ эВ ($i = 7, 8$ и 9) эВ дает решения (см. таблицу), которые с высокой точностью удовлетворяют условиям линейности при изменении δI в 100 раз.

Данные расчетов по частотному поведению Z могут быть непосредственно сопоставлены с экспериментальными данными импедансной спектроскопии реальных гетеропереходов. Сравним информацию, полученную из расчетов частотного поведения Z (рис. 8), с информацией, которую несут такие комбинации скрытых переменных, как интегралы по времени от $\delta J_{j,j+1} U_{j+1,j}$ (рис. 9) за период внешнего гармонического воздействия (энергия, рассеиваемая на потенциальных барьерах $\eta_{j,j+1}$). Рис. 8 и 9 показывают, что данные вычислительного эксперимента дают для $\text{Re } Z$ и $\text{Im } Z$ значительно более скудную информацию по сравнению с той, что содержат комбинации скрытых переменных, определяющих рассеяние энергии на отдельных потенциальных барьерах в ДЭС (рис. 9).

Расчет компонент вектора импеданса Z и емкости гетероперехода ЭП/ X^i при $n_0 = 10^{17} \text{ м}^{-2}$, $T = 380$ К, $\eta_{i,i+1} = 0,7$ эВ ($i = 1, 2$ и 3), $\eta_{i,i+1} = 0,5$ эВ ($i = 4, 5$ и 6), $\eta_{i,i+1} = 0,3$ эВ ($i = 7, 8$ и 9) эВ) и разных значениях амплитуды плотности тока внешнего воздействия δI ($\omega/2\pi = 90$ Гц)

Амплитуда плотности тока δI , $\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$	$\text{Re } Z$, $\text{Om} \cdot \text{м}^2$	$\text{Im } Z$, $\text{Om} \cdot \text{м}^2$	Плотность емкости, $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-2}$
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,00182936	0,00559489	0,316072
$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,00182775	0,00559433	0,316104
$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,00182697	0,00559479	0,316077

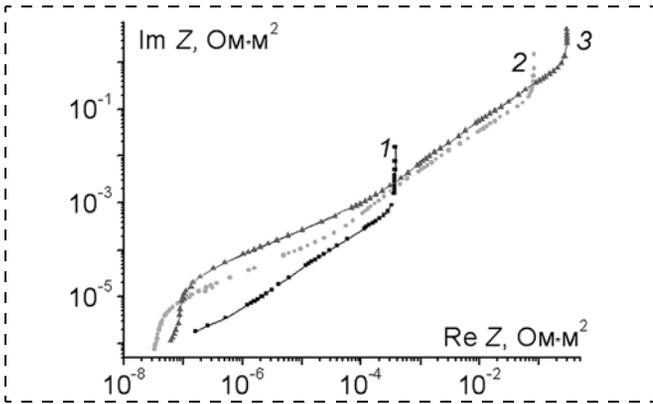


Рис. 8. Поведение $\text{Re } Z$ и $\text{Im } Z$ гетероперехода ЭП/ X^i в частотном диапазоне 1 Гц...1 МГц (данные вычислительных экспериментов). Последовательность потенциальных барьеров $\eta_{i, i+1}$: 0,7, 0,65, 0,6, 0,55, 0,5, 0,5, 0,3, 0,3, 0,3 эВ:

1 — $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 380 \text{ К}$; 2 — $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$; 3 — $n_0 = 10^{17} \text{ м}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$

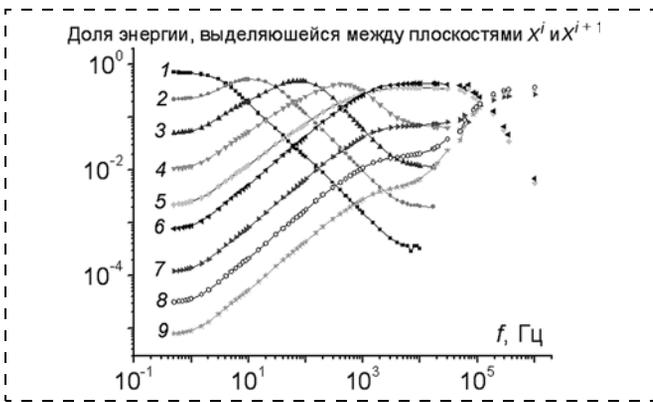


Рис. 9. Энергия, которая выделяется между плоскостями X^i и X^{i+1} за период гармонического внешнего воздействия (данные вычислительных экспериментов). Последовательность потенциальных барьеров на гетеропереходе ЭП/ X^i имеет вид: 0,7, 0,65, 0,6, 0,55, 0,5, 0,5, 0,3, 0,3, 0,3 эВ. Номера графиков 1...9 соответствуют индексу i кристаллографической плоскости, $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $T = 300 \text{ К}$ (см. рис. 8, график 2)

2.6. Импульсное внешнее воздействие: емкость гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1...10$)

В гальваностатическом режиме ($\delta I_{10}(t) = \text{const}$ при $t \geq 0$), т. е. при подаче на гетеропереход "ступеньки" тока, отношение заряда $Q(t)$, накопленного на ЭП/ X^i ($i = 1...10$), к напряжению $V_{10,0}(t)$ можно рассматривать как емкость гетероперехода. Расчеты показывают (рис. 10, 11), что для гетероперехода с последовательностью потенциальных барьеров 0,7, 0,65, 0,6, 0,55, 0,5, 0,5, 0,3, 0,3, 0,3 эВ величина $Q(t)/V_{10,0}(t)$ увеличивается с возрастанием t , т. е. гетеропереход ведет себя как большая (малая) емкость в пределе $t \rightarrow \infty$ ($t \rightarrow 0$).

Рисунки 12—14 раскрывают процессы, определяющие изменение $Q(t)/V_{10,0}(t)$ на рис. 10 и 11, и показывают изменение $V_{10,0}(t)$ и заселенностей $|y_i(t)| = |(n_i - n_0)/n_0|$ кристаллографических позиций

X^i в ДЭС (гетеропереход с последовательностью потенциальных барьеров 0,7, 0,65, 0,6, 0,55, 0,5, 0,5, 0,3, 0,3, 0,3 эВ) в гальваностатическом режиме. В области малых t заряд, накапливается в основном на кристаллографической плоскости X^7 , которая отделена от плоскости X^6 потенциальным барьером высотой 0,5 эВ. При увеличении t становится значи-

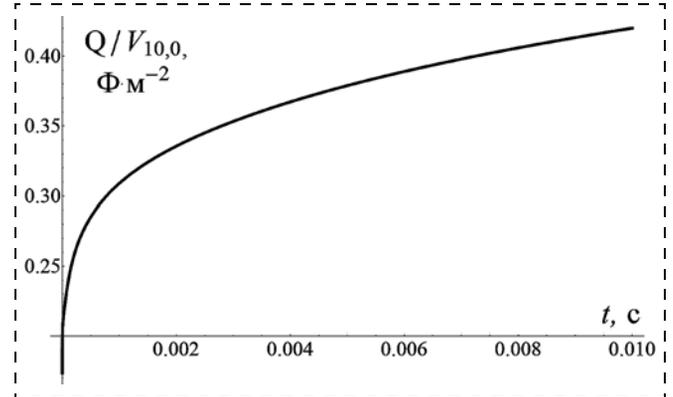


Рис. 10. Изменение плотности емкости ($Q/V_{10,0}$) гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1...10$) при гальваностатическом включении ($t \rightarrow 0$)

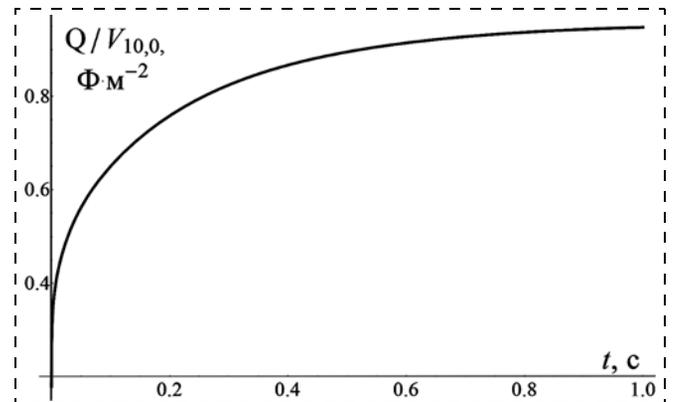


Рис. 11. Изменение плотности емкости ($Q/V_{10,0}$) гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1...10$) при гальваностатическом включении ($t \rightarrow \infty$)

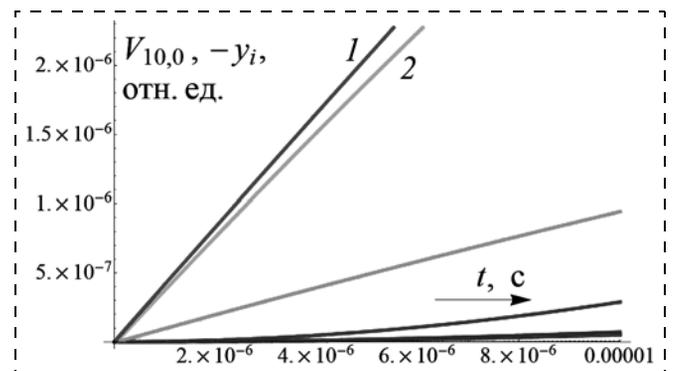


Рис. 12. Временные зависимости $V_{10,0}(t)$ и $|y_7(t)|$ для гетероперехода ЭП/ X^i ($i = 1...10$):

1 — напряжение $V_{10,0}(t)$; 2 — заселенность $|y_7(t)|$ кристаллографической плоскости X^7 , которая отделена от плоскости X^6 потенциальным барьером высотой 0,5 эВ. У других величин $|y_i(t)|$, где ($i < 7$), скорости изменения значительно меньше, чем у $|y_7(t)|$

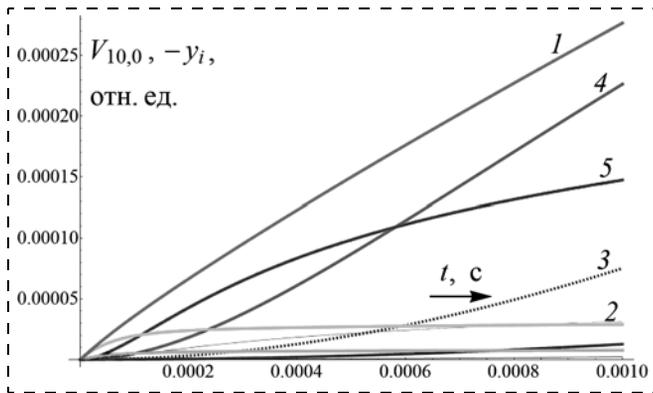


Рис. 13. Временные зависимости $V_{10,0}(t)$ и $|y_i(t)|$:
 1 — напряжение $V_{10,0}(t)$ на гетеропереходе; 2 — заселенность $|y_7(t)|$; 3 — заселенность $|y_3(t)|$; 4 — заселенность $|y_4(t)|$; 5 — заселенность $|y_5(t)|$. По сравнению с рис. 12 временной интервал увеличен в 10 раз

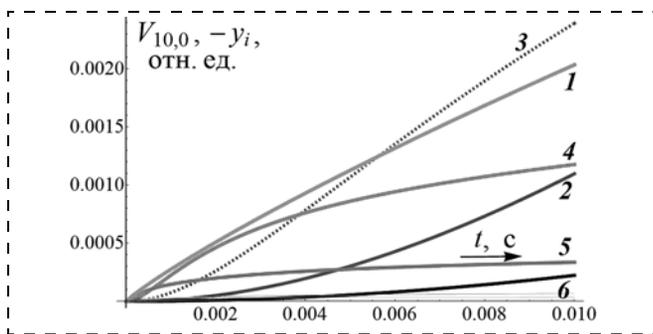


Рис. 14. Временные зависимости $V_{10,0}(t)$ и $|y_i(t)|$:
 1 — напряжение $V_{10,0}(t)$ на гетеропереходе; 2 — заселенность $|y_2(t)|$; 3 — заселенность $|y_3(t)|$; 4 — заселенность $|y_4(t)|$; 5 — заселенность $|y_5(t)|$; 6 — заселенность $|y_1(t)|$. По сравнению с рис. 13 временной интервал увеличен в 10 раз

тельным перенос заряда с плоскости X^7 на плоскости X^i ($i < 7$), вклад которых в общий заряд гетероперехода постепенно становится доминирующим.

Данные разделов 2.4, 2.5 и 2.6 на разных примерах демонстрируют явление перераспределения неравновесного заряда между кристаллографическими плоскостями в ДЭС: при релаксации роль плоскостей X^i с малыми индексами i (большие значения η_i , $i + 1$) увеличивается при $t \rightarrow \infty$.

Выводы

На основе нового структурно-динамико-кинетического подхода наноионики выполнены вычислительные эксперименты, в которых с субнанометровым разрешением и при частотах внешнего воздействия $0,1 \dots 10^6$ Гц исследованы процессы быстрого ионного транспорта (БИТ) в области идеально поляризуемых гетеропереходов электронный проводник (ЭП)/твердый электролит (ТЭ) — передовой суперионный проводник (ПСИП).

На основании результатов расчетов показано, что дальнедействующее электрическое поле является основным фактором релаксации неравновес-

ного распределения заряда в тонкой структуре двойного электрического слоя (ДЭС) на гетеропереходах ЭП/ТЭ—ПСИП (малые отклонения концентраций ионов от равновесия).

В приближении малости внешнего воздействия (плотности тока) определены соотношения токов и энергия, рассеиваемая в процессе релаксации на отдельных потенциальных барьерах в тонкой структуре ДЭС.

Вычислены зависимости Re- и Im-компонент импеданса Z для модельных гетеропереходов ЭП/ТЭ—ПСИП в частотном диапазоне $0,1$ Гц... 1 МГц при разных температурах и равновесных концентрациях подвижных ионов.

Показано, что экспериментальные данные, которым соответствуют данные вычислительного эксперимента по частотному поведению импеданса Z , дают значительно более скудную информацию по сравнению с той, что содержат комбинации скрытых переменных, определяющих рассеяние энергии на отдельных потенциальных барьерах в ДЭС.

Выполнены оценки зависимости емкости гетероперехода от длительности импульса внешнего воздействия. Показано, что при увеличении длительности внешнего воздействия основной вклад в накопление заряда в ДЭС на гетеропереходе вносят кристаллографические плоскости, которые расположены наиболее близко к блокирующему электроду.

Результаты компьютерных экспериментов дают основу более глубокого понимания процессов в ДЭС и позволяют по-новому интерпретировать экспериментальные данные в терминах "скрытых" переменных.

Предложенный метод компьютерного моделирования может быть развернут в подход, т.е. в совокупность имеющих общие основы методов, различающиеся, например, специфическими граничными условиями в дифференциальных уравнениях. Это позволит согласованно описывать одновременно протекающие емкостные и фарадеевские процессы, что необходимо при расчете ион-транспортных характеристик реальных гетеропереходов и приборов, в том числе суперконденсаторов микрометровых размеров.

Развиваемый структурно-динамико-кинетический подход в наноионике открывает перспективы проектных исследований по созданию новых приборов с БИТ, в том числе трехэлектродных (согласно [2], в наноприборах может быть реализована идея контролируемого влияния электрода на особые ион-транспортные свойства области ДЭС).

Список литературы

1. Sekimoto K. Stochastic energetics. Lecture Notes in Physics 799. 2010. Berlin: Springer, Heidelberg. P. 322.
2. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60. P. 275—278.

3. **Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B.** Nanoionics of advanced superionic conductors // *Ionics*. 2005. V. 11. P. 306–314.

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

5. **Andreeva A. V., Despotuli A. L.** Interface design in nanosystems of advanced superionic conductors // *Ionics*. 2005. V. 11. P. 152–160.

6. **Hino T., Hasegawa T., Terabe K., Tsuruoka T., Nayak A., Ohno T., Aono M.** Atomic switches: atomic-movement-controlled nanodevices for new types of computing // *Sc. Technol. Adv. Mater*. 2011. V. 12. P. 013003.

7. **Hull S.** Superionics: crystal structures and conduction process. *Rep. Prog. Phys.* 2004. V. 67. P. 1233–1314.

8. **Flygare W. H., Huggins R. A.** Theory of ionic transport in crystallographic tunnels // *J. Phys. Chem. Solids*. 1973. V. 34. P. 1199–1204.

9. **Gorban A. N., Yablonsky G. S.** Extended detailed balance for systems with irreversible reactions // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66, N 21. P. 5388–5399.

10. **Schnakenberg J.** Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems // *Rev. Mod. Phys.* 1976. V. 48. P. 571–585.

11. **Platini T.** Measure of the violation of the detailed balance criterion: A possible definition of a "distance" from equilibrium // *Phys. Rev. E*. 2011. V. 83. P. 011119.

12. **Мереп Х.** Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 536 с.

13. **Укше Е. А., Букун Н. Г.** Развитие модели адсорбционной релаксации двойного слоя в суперионных проводниках // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. В. 11. С. 1373–1381.

14. **Bukun N. G., Ukshe A. E.** Impedance of solid electrolyte systems // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. V. 45. N 1. P. 11–24.

15. **Gustafson K.** Detailed balance // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1424. P. 121–132.

16. **Macdonald D. D.** Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 1376–1388.

УДК 512.9

Б. А. Голоденко, д-р техн. наук, проф., Воронежский государственный университет инженерных технологий,
А. Б. Голоденко, канд. физ.-мат. наук, нач. сектора ОАО "Концерн "СОЗВЕЗДИЕ", г. Воронеж,
e-mail: post-stamp-bag@yandex.ru

ФРАКТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОРОЖДЕНИЯ АМОРФНОСТИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Поступила в редакцию 06.06.2012

На примере кремния изложен способ моделирования механизма порождения аморфности для тетраэдрической атомной структуры. Показано, что порождение аморфности удачно имитируют системы периодических итерированных функций, аргументы которых имеют смысл отклонений диэдрических и валентных углов атомной ячейки воспроизводимой аморфной структуры.

Ключевые слова: аморфная атомная структура, системы итерированных функций, радиальная функция распределения

Введение

Специалистам электронной техники хорошо известны перспективные свойства аморфных полупроводников, в том числе с тетраэдрической атомной структурой и, в первую очередь, аморфного кремния $a\text{-Si}$. В частности, высокие фотопроводимость и коэффициент поглощения видимого света таких полупроводников удачно дополняются возможностью их массового производства в виде

тонких пленок на недорогих гибких подложках. Подобное сочетание качеств дает реальные возможности создания разнообразных тонкопленочных электронных приборов и, что особенно ценно, эффективных, экономически выгодных фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе аморфного кремния.

Однако отсутствие реально работающих методик расчета электронных процессов, протекающих в структуре подобных материалов, существенно сдерживает их промышленное освоение. Такая ситуация обусловлена господствующим мнением о хаотичности атомной структуры аморфного вещества, что исключает применение к ее описанию зонной теории твердого тела, основанной на понятии периода кристаллической решетки. Отсюда многочисленные попытки моделирования аморфных структур вероятностными методами [1–3], результаты которых, однако, не подтверждаются натурными экспериментами [4, 5] и потому непригодны для практики.

Постановка проблемы

Отсутствие эффективных методов теоретического моделирования и предсказания свойств аморфного вещества современная физика твердого тела справедливо связывает с недостаточным пониманием механизмов порождения аморфности [3]. В отличие от кристаллов аморфные атомные структуры не имеют очевидного, явно выраженного дальнего порядка. Однако всякая аморфная структура в пределах до двух межатомных расстояний обладает отчетливым ближним порядком с единым расположением атомов в типовых пространственных микроструктурах. В частности, каждый атом аморфно-

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

№ 8(157) ♦ 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

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Шур М. (США)

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)

Андреев А. (Великобритания)

Андриевский Р. А.

Антонов Б. И.

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. А.

Панич А. Е.

Панфилов Ю. В.

Петросянец 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.

Отв. секретарь

Лысенко А. В.

Редакция:

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Деспотули А. Л., Андреева А. В. Ток смещения Максвелла в наноионике и собственные ион-транспортные свойства модельных 1D-наноструктур 2

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Смолин В. К. Применение пленок бинарных соединений металлов подгруппы титана в конструкциях резистивных элементов памяти 10

Спирин В. Г. Проблемы создания микросборок высокой плотности упаковки 17

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Разумная А. Г., Назаренко А. В., Рудская А. Г., Куприянов М. Ф. Концентрационные изменения структур в системе твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xMnO_3$ 21

Тополов В. Ю., Филиппов С. Е., Воронцов А. А. Особенности пьезоэлектрической анизотропии и гидростатического отклика пористых керамик типа ЦТС 26

Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода 31

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

Фалчари М. М., Семеновская Т. В., Плутотаренко Н. К., Лу П. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло 34

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, Стромьинский пер., д. 4
e-mail: nmst@novtex.ru

УДК 621.38

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

ТОК СМЕЩЕНИЯ МАКСВЕЛЛА В НАНОИОНИКЕ И СОБСТВЕННЫЕ ИОН-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ 1D-НАНОСТРУКТУР

Поступила в редакцию 24.12.2012

Структурно-динамический подход, предложенный ранее для описания процессов ионного транспорта в области идеально поляризуемых гетеропереходов твердый электролит/электронный проводник, обобщен на собственные ион-транспортные свойства модельных 1D-наноструктур, представляющих собой последовательность потенциальных барьеров разной высоты. Введено понятие тока смещения Максвелла на потенциальном барьере. В компьютерных экспериментах обнаружено: 1) выполнение закона Ома для наиболее высоких барьеров, дающих основной вклад в импеданс наноструктуры; 2) импеданс наноструктуры может быть представлен суммой импедансов отдельных барьеров (аналог закона Кирхгофа); 3) частотные зависимости отношения "ток смещения Максвелла — ток ионной проводимости" для различных барьеров наноструктуры соответствуют экспериментальным данным по частотному поведению Re - и Im -компонент адмитанса разупорядоченных твердых тел, в том числе в режиме "near constant loss".

Ключевые слова: наноионика, компьютерное моделирование, собственные ион-транспортные свойства наноструктур, ток смещения Максвелла на потенциальном барьере

Введение

Один из трендов в нанoeлектронике и в микросистемной технике — все более широкое использование новых типов наноматериалов, наноструктур и приборов. В работах [1–4] показано, что интегральные схемы глубоко субвольтовой нанoeлектроники должны включать приборы с быстрым ионным транспортом (БИТ), например, импульсные суперконденсаторы на основе передовых су-

перийонных проводников. Это предполагает развитие теории БИТ в наноионике [5, 6] и ее применение при разработке и диагностике новых наноприборов. Однако сложилась парадоксальная ситуация — квантовая теория электронного транспорта в наноструктурах и в разупорядоченных твердых телах интенсивно развивается и представлена в учебниках [7], а теория БИТ, базирующаяся на законах классической физики, для нанообъектов существует лишь в дискуссионных формах (обзоры [8–10]). Попытки построить обобщенную теорию ионного транспорта на основе подходов, развитых для описания электронных свойств твердых тел, приводят к результатам [11], которые редко используют, по-видимому, из-за трудностей соотнесения с экспериментальными данными. Ситуацию отражает наличие множества пакетов программ (Material Studio, Atomistix и др.), с помощью которых на персональных компьютерах может быть выполнен расчет электронных свойств и транспортных характеристик наноструктур. Однако модули для расчета, например, частотно-емкостных характеристик гетеропереходов твердый электролит (ТЭ)/электронный проводник (ЭП), в таких пакетах отсутствуют. Определение, например, статических характеристик гетеропереходов ТЭ/ЭП при квантовом молекулярно-динамическом расчете требует (при хорошей масштабируемости расчетов двойного электрического слоя) использования суперкомпьютеров с числом ядер ~100...200 при числе частиц в модели порядка ~200 [12].

Канонический физико-математический формализм описания ионного транспорта в твердых телах [13] оперирует величинами (пример, среднеквадратичное смещение, коэффициент диффузии, подвижность), которые имеют ясный физический смысл только при усреднении на масштабах, значительно превышающих длину элементарного прыжка ионов (~0,15 нм). Однако в разупорядоченных структурах, в суперионных проводниках [14] и в наноионике глубина потенциального рельефа в локальных областях может изменяться на ~1 эВ при смещении иона на ~1 нм, т. е. диффузию нельзя описать коэффициентом диффузии, зависящем от координат. Предложенные в литературе подходы для описания БИТ в наноструктурах оставляют без внимания ряд важных локальных переменных и характеристик. Например, обзоры [8–10] по проблемам свойств БИТ не упоминают такую фундаментальную величину, как ток смещения Максвелла, хотя

он должен доминировать в областях с высокими потенциальными барьерами, а при повышенных частотах должен определять динамические характеристики мезо- и макроскопических образцов. Пробелы в определении фундаментальных величин на наномасштабе не позволяют развивать теорию БИТ и препятствуют разработке компьютерных программ для расчета ион-транспортных характеристик наноприборов.

В работах [15, 16] предложен структурно-динамический подход, позволяющий рассчитывать на субнанометровом масштабе характеристики процессов БИТ в области идеально поляризуемых (блокирующих ионный транспорт) гетеропереходов ТЭ/ЭП. Подход включает:

- структурно-динамическую 1D-модель гетеропереходов ТЭ/ЭП, релаксационные свойства которых определяют движение ионов подвижного сорта в искаженном на ТЭ/ЭП потенциальном рельефе "жесткой" подрешетки ТЭ;
- метод "скрытых" переменных, описывающий процессы в терминах состояний ионов подвижного сорта и их концентраций на заданных кристаллографических плоскостях X^j в области двойного электрического слоя (ДЭС), т. е. введено понятие тонкой структуры ДЭС. Определенным комбинациям "скрытых" переменных соответствуют наблюдаемые в эксперименте величины, например импеданс ТЭ/ЭП (Z);
- физико-математический формализм, оперирующий скрытыми переменными, который базируется на принципе детального равновесия [17] и основном кинетическом уравнении [18], записанном в форме закона сохранения частиц.

Предложенный подход рассматривает движение невзаимодействующих классических частиц, которые при отсутствии внешнего воздействия совершают случайные переходы вдоль оси x между минимумами потенциального рельефа. По координатам y и z объекты исследования считаем макроскопическими, что соответствует заряженным (внешним воздействием) плоскостям, перпендикулярным оси x и расположенным друг от друга на расстояниях порядка межплоскостных расстояний в кристаллических телах. Электрическое поле между соседними заряженными плоскостями предполагается дискретно-однородным, т. е. используется приближение точечных частиц и эффективного поля.

Вычислительные эксперименты показали [15, 16], что скрытые переменные не только позволяют на более глубоком уровне понять ион-транспортные процессы в наноструктурах, но и несут информацию (согласующуюся с экспериментом), недоступную для современных экспериментальных методов, например, для метода импедансной спектроскопии, хотя в работе [19] метод характеризуется как "предельно-информативный".

Настоящая статья является развитием работ [15, 16] и продолжает поиск подходов и методов, которые могут привести к построению теории БИТ на наномасштабе. Впервые исследуются собственные ион-транспортные свойства наноструктур, т. е. свойства, не зависящие от процессов на электродах. Подход [15, 16] обобщен на модельные 1D-наноструктуры с произвольным распределением потенциальных барьеров по высоте. Такие наноструктуры должны демонстрировать тот же тип поведения при сходных внешних воздействиях, как и разупорядоченные твердые тела, ион-транспортные свойства которых рассматриваются в обзорах [8—10].

Цель работы — ввести в теорию БИТ локальные токи смещения Максвелла и на этой основе выполнить поиск влияния потенциального рельефа на отношение "ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости" и выявить в вычислительных экспериментах неизвестные ион-транспортные свойства модельных 1D-наноструктур.

Объекты исследования

Модельные 1D-наноструктуры представляли собой одномерную последовательность из 20 потенциальных барьеров разной высоты. Внешнее воздействие — генератор тока, который задавал плотность тока на границах (электроды) наноструктуры. Влияние электродных процессов на собственные ион-транспортные свойства наноструктур было устранено путем использования идеально-обратимых электродов, в которых прямые и обратные электрохимические реакции (по катионам подвижного сорта) протекают при бесконечно малом перенапряжении (электродный импеданс равен нулю). Линейный размер наноструктур ≈ 3 нм, что соответствует нескольким элементарным ячейкам кристаллов ТЭ. Результаты представлены в статье на рисунках, где вставки показывают вид конкретного потенциального рельефа, которому соответствуют данные расчета. Вычислительные эксперименты выполнены в среде Wolfram Mathematica.

Моделирование данных импедансной спектроскопии

Метод вычисления импеданса гетероперехода ТЭ/ЭП с блокирующим электродом [15, 16] можно обобщить на модельные 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Следуя работам [15, 16], выразим напряжение между двумя обратимыми электродами наноструктуры формулой

$$U_{M,1}(t) = \sum U_{j+1,j}(t), \quad 1 \leq j \leq M, \quad (1)$$

где $U_{j+1,j}(t)$ — разность потенциалов между минимумами потенциального рельефа наноструктуры с координатами x_j и x_{j+1} , а значения индексов

$j = 1$ и M соответствуют x -координатам концов 1D-наноструктуры. Например,

$$U_{6,5}(t) = (e\Delta/\varepsilon_0\varepsilon_5)\Sigma(n_j - n_0), \quad 6 \leq j \leq M, \quad (2)$$

где n_j и n_0 — неравновесная (при внешнем воздействии) и равновесная (без внешнего воздействия) концентрации ионов подвижного сорта в минимуме потенциального рельефа с координатой x_j ; e — заряд электрона; Δ — расстояние между соседними минимумами потенциального рельефа; ε_5 — эффективная относительная диэлектрическая проницаемость слоя толщиной Δ с координатами x_5 и x_6 ; ε_0 — электрическая постоянная. Напряжение на наноструктуре обозначим как $V_{M,1}(t) \equiv -U_{M,1}(t)$.

В общей теории линейных систем термин "импеданс" определяют путем обобщения закона Ома, т. е. как отношение связанных переменных "возбуждение"/"отклик" [19]. Метод комплексных амплитуд находит широкое применение при линейных аппроксимациях и состоит в замене действительных переменных "возбуждение" и "отклик" на соответствующие комплексные переменные. Для модельных наноструктур с БИТ выполним замены:

$$\delta I_1(t) \rightarrow \delta I \exp(i\omega t); \quad (3)$$

$$\delta I_M(t) \rightarrow \delta I \exp(i\omega t); \quad (4)$$

$$V_{M,1}(t) \rightarrow V_{M,1} \exp(i\omega t + i\varphi). \quad (5)$$

Импеданс наноструктуры определим как

$$Z \equiv V_{M,1} \exp(i\omega t + i\varphi) / \delta I \exp(i\omega t), \quad (6)$$

где $V_{M,1}$ — амплитуда напряжения на наноструктуре; δI — амплитуда плотности тока на концах наноструктуры (координаты x_1 и x_M), индуцированная генератором тока ($V_{M,1}$ и δI — действительные числа); ω — круговая частота; i — мнимая единица; фаза $\varphi < 0$ в случае емкостного поведения импеданса Z . При анализе процессов ионного транспорта в разупорядоченных твердых телах наряду с Z широко используют адмитанс Y , т. е. $(Z)^{-1}$ [8–10]:

$$Y \equiv \delta I \exp(i\omega t) / V_{M,1} \exp(i\omega t + i\varphi). \quad (7)$$

На рис. 1 показан график зависимости $\text{Im}Z$ от $\text{Re}Z$ (график Найквиста) для одной из модельных наноструктур. График может быть аппроксимирован прямой, у которой тангенс угла наклона ≈ 1 , поэтому рассчитанный импеданс можно сравнить с импедансом Варбурга. Последний является результатом решения уравнения диффузии для электрохимической системы, где на электроде концентрация частиц осциллирует вследствие наложения на систему малого гармонического внешнего воздействия.

Обращение к скрытым переменным (концентрации подвижных ионов в минимумах потенци-

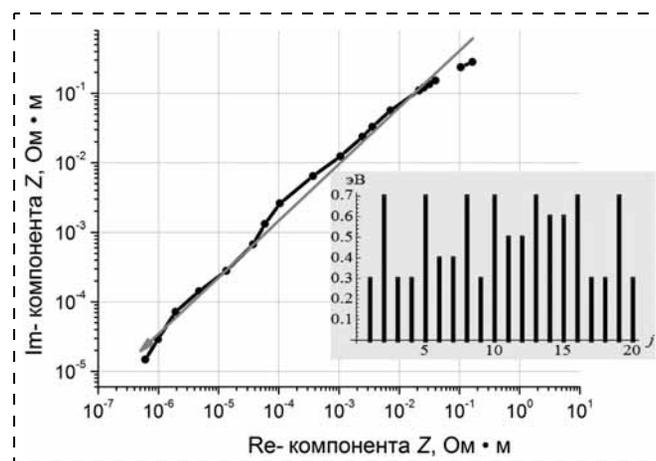


Рис. 1. Расчет значений $\text{Re}Z$ - и $\text{Im}Z$ -компонент импеданса модельной 1D-наноструктуры с 20 потенциальными барьерами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре:

$\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ ($j = 1, 3, 4, 9, 17, 18$ и 20), $\eta_{j,j+1} = 0,4$ эВ ($j = 6$ и 7), $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ ($j = 11$ и 12), $\eta_{j,j+1} = 0,6$ эВ ($j = 14$ и 15) и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ ($j = 2, 5, 8, 10, 13, 16$ и 19). Значения $\text{Re}Z$ и $\text{Im}Z$ вычислены в частотном диапазоне $1 \dots 10^5$ Гц при равновесной концентрации катионов в минимумах потенциального рельефа $n_0 = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ и температуре $T = 300$ К. На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре

ального рельефа наноструктуры с координатами x_j) и их комбинациям показывает тот же тип поведения, который ранее был обнаружен для блокирующих гетеропереходов ТЭ/ЭП [15, 16]. Участки графика с тангенсом угла наклона ≈ 1 соответствуют процессам, при которых концентрация подвижных ионов, преодолевающих потенциальные барьеры $\eta_{j,j+1}$ с заметным запаздыванием по фазе относительно фазы генератора тока, а также концентрация ионов, неспособных преодолеть эти барьеры, возрастают с повышением частоты внешнего воздействия. Это приводит к емкостному поведению барьеров с большими значениями $\eta_{j,j+1}$ (уменьшение токов ионной проводимости и уменьшение выделения теплоты на барьерах в процессах релаксации). С повышением частоты подобное поведение наблюдается и на более низких барьерах. Таким образом, в наноструктуре образуются чередующиеся области: в одних доминирует емкостное поведение, а в других доминирует ток $\delta I_{j,j+1}$ ионной проводимости. При дальнейшем повышении частоты увеличиваются расстояния между областями, где доминирует ток $\delta I_{j,j+1}$, т. е. емкостное поведение распространяется на все большее число барьеров наноструктуры. Это означает, что взаимные емкости областей наноструктуры с низкими барьерами $\eta_{j,j+1}$ становятся меньше. Такому поведению могут соответствовать экспериментальные данные импедансной спектроскопии разупорядоченных твердых тел, которые при использовании моделей с меньшим пространственным разрешением, возможно, неправильно интерпретируются как уменьшение диэлектрической восприимчивости (дискуссии в обзорах [8–10]).

Наблюдаемое в вычислительном эксперименте емкостное поведение мы связали с токами смещения Максвелла [20, 21], определяющими, наряду с токами проводимости, возникновение магнитного поля [22]. В частотной области, где импеданс наноструктур демонстрирует переход от резистивного к емкостному поведению, характерная величина — отношение ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости — должна быть ~ 1 . В области резистивного (емкостного) поведения указанное отношение (или обратное) может быть использовано для получения числовых оценок по малому параметру или для описания свойств методом разложения по малой переменной.

Ток смещения Максвелла

В работах [15, 16] показано, что плотности токов ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ через барьеры $\eta_{j,j+1}$ уменьшаются с повышением частоты ω гармонического внешнего воздействия. Для токов смещения Максвелла ($\delta I_{Dj,j+1}$) потенциальные барьеры не являются препятствием, поэтому сумма плотностей токов $\delta I_{j,j+1}(t)$ и $\delta I_{Dj,j+1}(t)$, протекающих через барьеры $\eta_{j,j+1}$, должна быть равна плотности тока $\delta I_M(t)$, задаваемой в наноструктуре генератором тока:

$$\delta I_{j,j+1}(t) + \delta I_{Dj,j+1}(t) = \delta I_M(t). \quad (8)$$

Величины $\delta I_{Dj,j+1}$ должны возрасти с увеличением ω , при этом доминирование $\delta I_{Dj,j+1}$ над $\delta I_{j,j+1}$ сначала возникнет в окрестности наиболее высоких барьеров $\eta_{j,j+1}$. Возможность оперирования токами смещения Максвелла, удовлетворяющими уравнению (8), определяется тем, что в систему дифференциальных уравнений структурно-динамического подхода [15, 16] встроены уравнение непрерывности (9) и одно из уравнений системы уравнений электромагнитного поля Максвелла (10). Первое связывает плотность вектора тока ионной проводимости $\delta \mathbf{I}$ и плотность ионного заряда ρ , а второе — вектор электрического смещения \mathbf{D} и ρ

$$\operatorname{div} \delta \mathbf{I} = -\partial \rho / \partial t; \quad (9)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho. \quad (10)$$

Для 1D-наноструктуры ток смещения Максвелла на потенциальном барьере $\eta_{j,j+1}$ можно определить через производную по времени от x -компоненты ($D_{j+1,j}$) вектора электрического смещения \mathbf{D} , т. е.

$$\delta I_{Dj,j+1}(t) \equiv \partial D_{j+1,j} / \partial t. \quad (11)$$

Расчеты показывают, что условие (8) выполняется для любых барьеров $\eta_{j,j+1}$ с погрешностью $< 10^{-5} \%$.

На рис. 2 и 3 для двух потенциальных барьеров ($j = 4$ и 5) высотой $\eta_{4,5} = 0,3$ эВ и $\eta_{5,6} = 0,7$ эВ по-

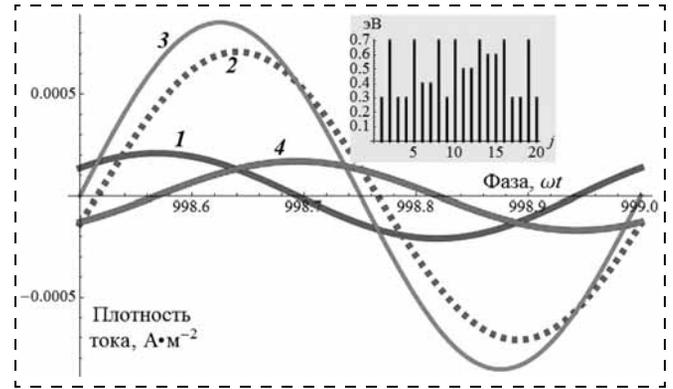


Рис. 2. Изменение токов и напряжения на барьере $\eta_{4,5} = 0,3$ эВ модельной 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре:

$\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ ($j = 1, 3, 4, 9, 17, 18$ и 20), $\eta_{j,j+1} = 0,4$ эВ ($j = 6$ и 7), $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ ($j = 11$ и 12), $\eta_{j,j+1} = 0,6$ эВ ($j = 14$ и 15) и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ ($j = 2, 5, 8, 10, 13, 16$ и 19). Частота генератора тока $\omega/2\pi = 2$ Гц: 1 — плотность тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ ($j = 4$); 2 — плотность тока ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ ($j = 4$); 3 — плотность тока, поддерживаемая генератором на концах наноструктуры (δI_1 и δI_{21}); 4 — напряжение $u_{5,4}$ между минимумами потенциального рельефа x_4 и x_5 (величина дана в произвольном масштабе). На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре

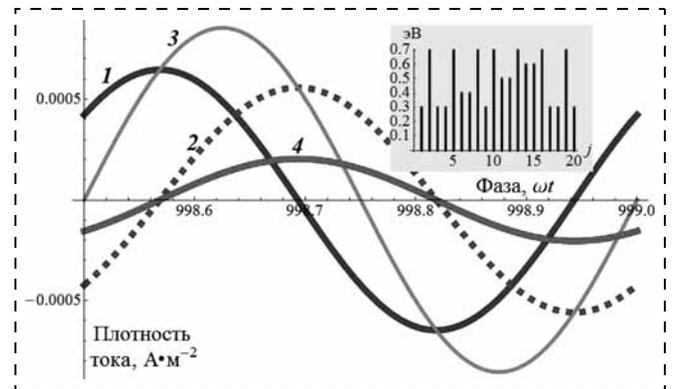


Рис. 3. Изменение токов и напряжения на барьере $\eta_{5,6} = 0,7$ эВ модельной 1D-наноструктуры с двумя идеально обратимыми электродами. Последовательность и высота барьеров в наноструктуре:

$\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ ($j = 1, 3, 4, 9, 17, 18$ и 20), $\eta_{j,j+1} = 0,4$ эВ ($j = 6$ и 7), $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ ($j = 11$ и 12), $\eta_{j,j+1} = 0,6$ эВ ($j = 14$ и 15) и $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ ($j = 2, 5, 8, 10, 13, 16$ и 19). Частота генератора тока $\omega/2\pi = 2$ Гц: 1 — плотность тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ ($j = 5$); 2 — плотность тока ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ ($j = 5$); 3 — плотность тока, поддерживаемая генератором тока на электродах наноструктуры (δI_1 и δI_{21}); 4 — напряжение $u_{6,5}$ между минимумами потенциального рельефа x_5 и x_6 (величина дана в произвольном масштабе). На вставке — профиль потенциального рельефа в наноструктуре

казаны графики временных зависимостей токов смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$, токов ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ и напряжений $u_{j+1,j}$ между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} в модельной 1D-наноструктуре. Для сравнения показан также ток $\delta I_1 = \delta I_{21} \propto \sin \omega t$, поддерживаемый генератором тока на границах наноструктуры.

Из рис. 2 и 3 следует, что для всех барьеров $\eta_{j,j+1}$ ток смещения $\delta I_{Dj,j+1}$ опережает по фазе все осталь-

ные величины: ток генератора $\delta I_M(t)$, ток ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ и напряжение $u_{j+1,j}$ между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} . При повышении частоты ω внешнего воздействия сдвиги фаз возрастают по абсолютной величине, а амплитуды токов $\delta I_{j,j+1}$ и напряжений $u_{j+1,j}$ уменьшаются. Однако у высоких барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ сдвиг фаз между $\delta I_{j,j+1}$ и $u_{j+1,j}$ остается близким к нулю и отношение $\delta I_{j,j+1}/u_{j+1,j}$ не зависит от t и ω , т. е. выполняется закон Ома. Удельная ионная проводимость σ наиболее высоких барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ равна $\approx 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при 300 К. Невысокие барьеры слабо влияют на величины $\sigma_{j,j+1}$ барьеров, имеющих наибольшую высоту, но обратное влияние является значительным. Этот вопрос рассматривается более подробно в следующих параграфах.

Введение тока смещения Максвелла на потенциальном барьере открывает возможности применения к наноструктурам с БИТ системы уравнений электромагнитного поля Максвелла.

Закон Ома

Расчетные значения удельной ионной проводимости для одиночных высоких барьеров $\eta_{10,11}$, окруженных в модельных 1D-наноструктурах рядом более низких барьеров одинаковой высоты $\eta_{j,j+1}$ ($j \neq 10$) свидетельствуют о выполнении закона Ома в диапазоне высот барьеров 0,2...0,7 эВ (рис. 4). Величины $\sigma_{10,11} \equiv \delta I_{10,11}(t)/u_{11,10}$ (при температуре 300 К) рассчитаны в частотном диапазоне внешнего воздействия 7...700 000 Гц.

Исследуемые наноструктуры имели единственный высокий барьер в окружении более низких барьеров одинаковой высоты (вставка на рис. 4), а именно, высокий барьер $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ, или 0,6 эВ, или 0,5 эВ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ); а также $\eta_{10,11} = 0,4$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,2$ или 0,3 эВ); $\eta_{10,11} = 0,3$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,2$ эВ); $\eta_{10,11} = 0,2$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,1$ эВ). Вычисленные удельные проводимости $\sigma_{10,11}$ (отмечены звездочками на рис. 4) имели следующие значения:

- $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ),
- $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,6$ эВ),
- $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,5$ эВ),
- $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,4$ эВ),
- $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,3$ эВ) и
- $0,71 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (для $\eta_{10,11} = 0,2$ эВ).

Экстраполяция дает для $\eta_{10,11} = 0,1$ эВ значение $\sigma_{10,11} \approx 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($0,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что соответствует литературным данным по ионной проводимости передовых суперионных проводников. Например, в кристаллах семейства RbAg_4I_5 энергия актива-

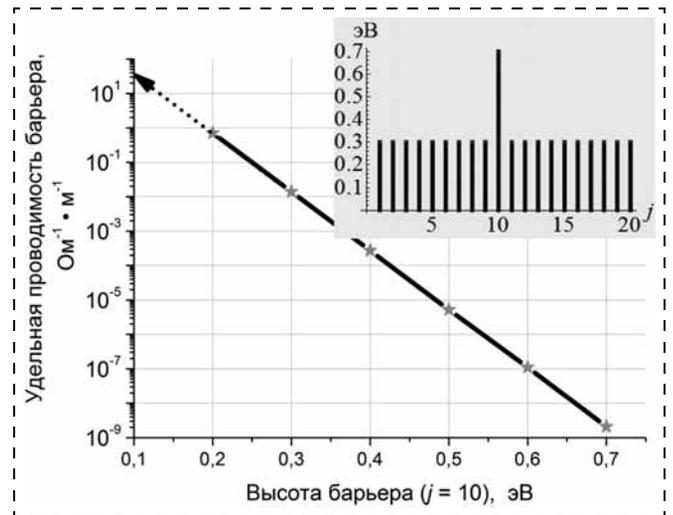


Рис. 4. Расчетные значения удельной ионной проводимости $\sigma_{10,11}$ (помечены звездочками) для одиночного высокого барьера $\eta_{10,11}$, окруженного более низкими барьерами одинаковой высоты. Температура 300 К.

На вставке — профиль потенциального рельефа с $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ и $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ (для $j \neq 10$)

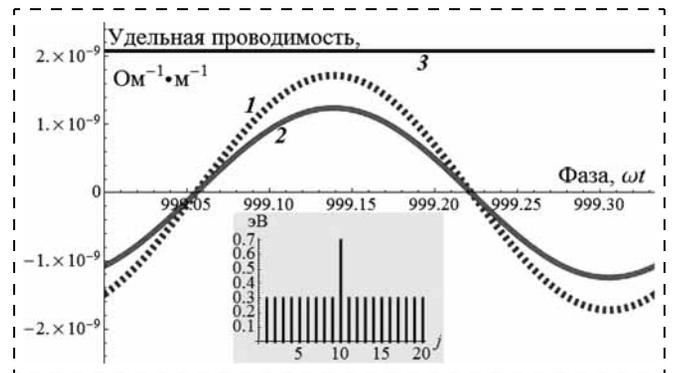


Рис. 5. Совпадение фаз ионного тока и напряжения на высоком барьере в модельной 1D-наноструктуре (частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц):

1 — плотность ионного тока $\delta I_{10,11}(t)$ через потенциальный барьер $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ (произвольный масштаб); 2 — напряжение $u_{11,10}(t)$ между минимумами потенциального рельефа x_{10} и x_{11} (произвольный масштаб); 3 — удельная ионная проводимость $\sigma_{10,11} \equiv \delta I_{10,11}(t)/u_{11,10}$ барьера высотой $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ, окруженного в наноструктуре одинаковыми барьерами меньшей высоты $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ (выполнение закона Ома). На вставке — профиль потенциального рельефа в модельной 1D-наноструктуре

ции проводимости $\approx 0,1$ эВ, а $\sigma \approx 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300 К [23, 24].

Как видно из рис. 5 величина $\sigma_{10,11}$, вычисляемая как отношение мгновенных значений плотности ионного тока $\delta I_{11,10}(t)$ и напряженности электрического поля между минимумами потенциального рельефа x_{10} и x_{11} , не зависит от t , что подтверждает выполнение закона Ома для высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ.

На рис. 6 показано, что величины $\sigma_{j,j+1} \equiv \delta I_{j,j+1}(t)/u_{j+1,j}(t)$ для барьеров малой высоты $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ ($j = 6, 7, 8, \text{ и } 9$) не имеют определенного значения, так как зависят от фазы (от t) и

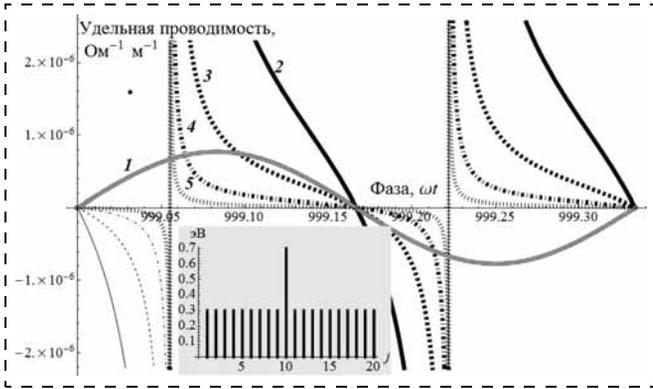


Рис. 6. Поведение отношений $\sigma_{j,j+1} = \delta I_{j,j+1}(t)/u_{j+1,j}(t)$ для барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ ($j = 6, 7, 8$ и 9), расположенных на разном расстоянии от высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ:

1 — плотность тока, задаваемого на границах наноструктуры генератором тока (частота $\omega/2\pi = 3$ Гц, произвольный масштаб); 2 — поведение отношения $\sigma_{9,10} \equiv \delta I_{9,10}(t)/u_{10,9}(t)$ для барьера $\eta_{9,10} = 0,3$ эВ; 3 — поведение отношения $\sigma_{8,9} \equiv \delta I_{8,9}(t)/u_{9,8}(t)$ для барьера $\eta_{8,9} = 0,3$ эВ; 4 — поведение отношения $\sigma_{7,8} \equiv \delta I_{7,8}(t)/u_{8,7}(t)$ для барьера $\eta_{7,8} = 0,3$ эВ; 5 — поведение отношения $\sigma_{6,7} \equiv \delta I_{6,7}(t)/u_{7,6}(t)$ для барьера $\eta_{6,7} = 0,3$ эВ. На вставке — профиль потенциально-го рельефа в наноструктуре

от индекса j (от расстояния до высокого барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ). Поэтому для малых барьеров понятие удельной ионной проводимости не может быть введено. Два вертикальных выброса на рис. 6 соответствуют моменту t , когда величины $\sigma_{j,j+1} \equiv \delta I_{j,j+1}(t)/u_{j+1,j}(t)$ становятся неопределенными при $u_{j+1,j} \rightarrow 0$. В следующем параграфе дана оценка взаимного влияния барьеров в исследуемых наноструктурах.

Таким образом, в компьютерных экспериментах на модельных 1D-наноструктурах обнаружено, что ионный транспорт через наиболее высокие потенциальные барьеры η следует закону Ома. Экстраполяция значений динамической ионной проводимости барьеров дает при $\eta \rightarrow 0,1$ эВ значения, которые близки к проводимости передовых супер-ионных проводников, имеющих энергию активации ионной проводимости, равную 0,1 эВ. Это свидетельствует о правильности предложенного структурно-динамического подхода к детальному описанию процессов БИТ на наномасштабе.

Закон Кирхгоффа для последовательной цепочки барьеров в наноструктуре

Ион-транспортные характеристики модельных 1D-наноструктур определяются высотой $\eta_{j,j+1}$ барьеров, их числом и последовательностью в наноструктуре. На рис. 7 показаны модули $|Z_{j,j+1}|$ комплексных импедансов барьеров $\eta_{j,j+1}$, где импеданс отдельного барьера $Z_{j,j+1}$ определяется выражением

$$Z_{j,j+1} \equiv V_{j,j+1} \exp(i\omega t + i\phi_{j,j+1}) / \delta I \exp(i\omega t), \quad (12)$$

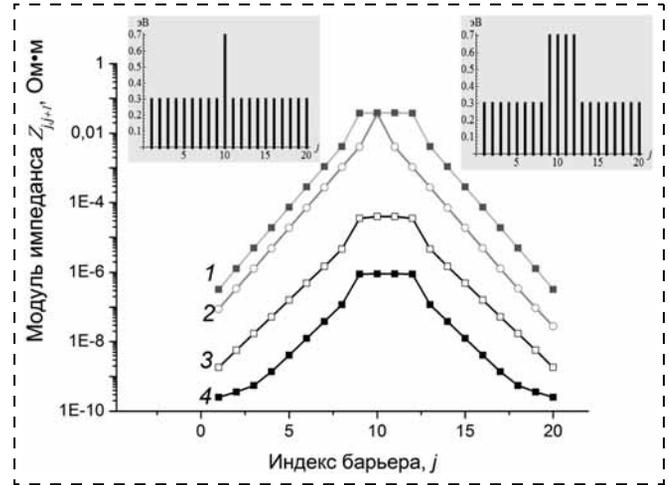


Рис. 7. Модули импедансов $|Z_{j,j+1}|$ барьеров $\eta_{j,j+1}$ для модельной 1D-наноструктуры:

1 — высота барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,7$ эВ для $j = 9, 10, 11, 12$ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц; 2 — высота барьера $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,3$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 3$ Гц; 3 — высота барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ для $j = 9, 10, 11, 12$ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,2$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 10$ Гц; 4 — высота барьеров $\eta_{j,j+1} = 0,5$ эВ для $j = 9, 10, 11, 12$ (остальные барьеры $\eta_{j,j+1} = 0,2$ эВ), частота генератора тока $\omega/2\pi = 100$ кГц. На вставке — профили потенциально-го рельефа в наноструктуре для случаев 1 и 2

где $V_{j,j+1}$ — амплитуда напряжения между минимумами потенциального рельефа x_j и x_{j+1} ; δI — амплитуда плотности тока, задаваемого генератором тока на границах наноструктуры; $\phi_{j,j+1}$ — сдвиг фаз между внешним током и напряжением между соседними минимумами потенциального рельефа.

Для мгновенных значений тока смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ и тока ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ справедливо условие (8), т. е. равенство току внешнего воздействия.

Из рис. 7 видно, что модули импедансов малых барьеров $\eta_{j,j+1}$ с индексом j , находящихся вблизи высокого барьера η_{j^*,j^*+1} с индексом j^* , например, $\eta_{10,11} = 0,7$ эВ, с импедансом Z^* , принимают значения $|Z_{j,j+1}|$, которые изменяются по экспоненциальному закону в зависимости от расстояния до высокого барьера, которое может быть выражено как $\Delta|j - j^*|$, т. е.

$$|Z_{j,j+1}| \approx Z^* \exp(-k|j - j^*|), \quad (13)$$

где безразмерный коэффициент $k \sim 1,5$. Высокие барьеры слабо влияют друг на друга, например, модуль одиночного высокого барьера только на $\approx 5\%$ меньше модуля любого из барьеров такой же высоты, образующих группу, например, из четырех барьеров.

При анализе данных компьютерных экспериментов обнаружено, что в модельных наноструктурах выполняется закон, аналогичный закону Кирх-

гоффа для последовательной цепочки электронных компонентов:

$$\sum_j Z_{j,j+1} = Z, \quad (14)$$

где импедансы барьеров $Z_{j,j+1}$, определяются формулой (12), а импеданс всей наноструктуры Z — формулой (6). Для исследованных наноструктур погрешность выполнения закона (14) была $< 0,1\%$.

Явление "почти постоянных потерь" ("near constant loss")

Явление "почти постоянных потерь" — "near constant loss" наблюдают в разупорядоченных твердых телах при изучении поведения проводимости образцов на переменном токе. Явление состоит в том, что в двойном логарифмическом масштабе ионная проводимость возрастает почти линейно с увеличением частоты ω (тангенс угла наклона ≈ 1) в достаточно широком частотном диапазоне [10]. В этом режиме диэлектрические потери образцов почти не зависят от ω .

Рассматриваемое явление экспериментально исследуют методом импедансной спектроскопии. Анализ данных часто проводят в терминах Re- и Im-компонент адмитанса — величины, обратной импедансу Z экспериментальной ячейки [9]:

$$[Z(\omega)]^{-1} = [1/R(\omega)] - i[\omega C(\omega)] = (A/d)\{\sigma(\omega) - i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)\}, \quad (15)$$

где A/d определяется геометрией ячейки, а $C(\omega)$ — частотно-зависимая емкость. Типичные частотные зависимости взаимно комплементарных величин проводимости $\sigma(\omega)$ и диэлектрической восприимчивости $\epsilon(\omega)$ разупорядоченных твердых тел с ионной проводимостью представлены на графиках в обзорах [8, рис. 3, а и 9, рис. 2].

Поведение $\sigma(\omega)$ обычно интерпретируют в терминах временной зависимости среднеквадратичных смещений ионов $\langle r^2(t) \rangle$. При $t \rightarrow \infty$ величина $\langle r^2(t) \rangle \propto t$, что соответствует диффузионному перемещению ионов на достаточно большие расстояния. Режиму "почти постоянных потерь" соответствует предел $t \rightarrow 0$, при этом поведение $\sigma(\omega)$ связывают с зависимостью $\langle r^2(t) \rangle \propto \ln(t)$ [9]. Полагают, что этот режим обусловлен различными видами движения ионов (квазивибрационное, ангармоническое) [9], или "still not fully understood low-energy excitations present in all disordered materials", "including materials without ions" [8], во многих работах обсуждают вклад перескоков ионов внутри малых кластеров [8, 10]. Ни в одном из перечисленных обзоров явление "почти постоянных потерь" не связывается с токами смещения Максвелла.

Очевидно, что экспериментальные данные $\sigma(\omega)$ и $C(\omega) \propto \epsilon(\omega)$ [8—10] являются результатом усреднения движения ионов в сложном потенциальном рельефе, который может быть охарактеризован

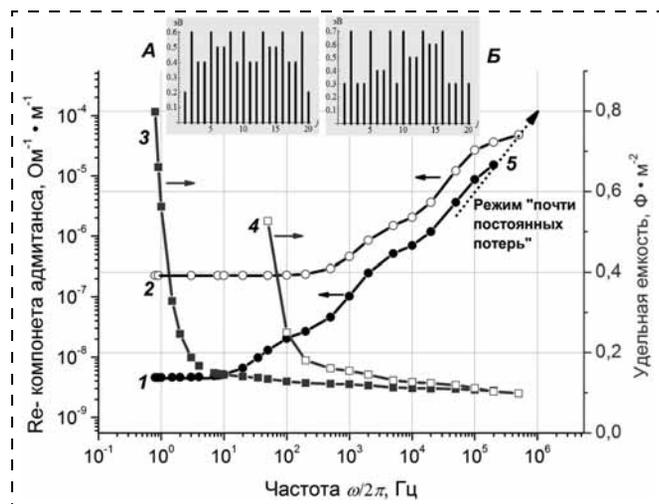


Рис. 8. Частотная зависимость Re- и Im-компонент адмитанса $[Z(\omega)]^{-1}$, выраженные как удельная проводимость $\sigma(\omega)$ и плотность емкости $C(\omega) \propto \epsilon(\omega)$, для двух модельных наноструктур, обозначенных, как А и Б:

1 — величина $\sigma(\omega)$ наноструктуры А; 2 — величина $\sigma(\omega)$ наноструктуры Б; 3 — величина $C(\omega)$ наноструктуры А; 4 — величина $C(\omega)$ наноструктуры Б; 5 — режим почти постоянных потерь, tg угла наклона ≈ 1 . На вставке А — профиль потенциального рельефа в наноструктуре, соответствующей графикам 1 и 3; на вставке Б — профиль потенциального рельефа в наноструктуре, соответствующей графикам 2 и 4

плотностью распределения барьеров по величине η . Расчет зависимостей $\sigma(\omega)$ и $C(\omega)$ в рамках структурно-динамической модели для двух "разупорядоченных" модельных наноструктур, различающихся набором потенциальных барьеров, представлен на рис. 8. Графики Re- и Im-компонент адмитанса $[Z(\omega)]^{-1}$ демонстрируют тот же тип поведения, который характерен для экспериментальных данных по $\sigma(\omega)$ и $\epsilon(\omega)$ разупорядоченных тел (см. рис. 3, а в [8] и рис. 2 в [9]).

На рис. 9 показана частотная зависимость отношения ток смещения Максвелла/ток ионной проводимости для барьеров $\eta_{j,j+1}$ разной высоты модельной 1D-наноструктуры. Вычислительный эксперимент показывает, что с повышением ω в режиме "почти постоянных потерь" уменьшается концентрация катионов, способных преодолеть потенциальный барьер определенной высоты $\eta_{j,j+1}$ за полупериод внешнего воздействия. Такой "диэлектрический" механизм поведения сначала действует только на самом высоком барьере, а при повышении ω распространяется и на барьеры меньшей высоты. В режиме "почти постоянных потерь" отношение амплитуд токов ионной проводимости и токов смещения Максвелла удовлетворяют неравенству

$$\delta I_{j,j+1} / \delta I_{Dj,j+1} \ll 1, \quad (16)$$

а производная логарифма $\log(\delta I_{Dj,j+1} / \delta I_{j,j+1})$ по ω принимает значения:

$$d(\log(\delta I_{Dj,j+1} / \delta I_{j,j+1})) / d(\log \omega) \approx 1. \quad (17)$$

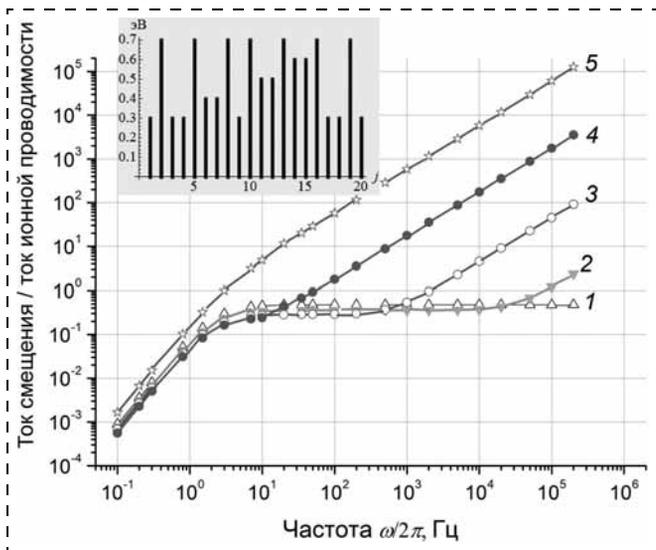


Рис. 9. Изменение отношения ток смещения Максвелла $\delta I_{Dj,j+1}$ / ток ионной проводимости $\delta I_{j,j+1}$ в частотном диапазоне $10^{-1} \dots 10^5$ Гц для потенциальных барьеров $\eta_{j,j+1}$ разной высоты модельной 1D-наноструктуры:

1 — высота барьера 0,3 эВ; 2 — высота барьера 0,4 эВ; 3 — высота барьера 0,5 эВ; 4 — высота барьера 0,6 эВ; 5 — высота барьера 0,7 эВ. На вставке — профиль потенциального рельефа в исследуемой модельной 1D-наноструктуре

Такие же значения имеет тангенс угла наклона графика расчетных значений функции $\sigma(\omega)$ для модельной наноструктуры (рис. 8).

Таким образом, в компьютерном эксперименте выявлено, что причиной режима "почти постоянных потерь" является переход вещества в состояние диэлектрика, т. е. практически полное отсутствие ионов подвижного сорта, способных преодолеть потенциальные барьеры. В этих условиях проводимость модельной наноструктуры полностью определяется, в соответствии с формулой (8), токами смещения Максвелла.

Выводы

Развиваемый структурно-динамический подход в наноионике, включающий

- закон Ома для наиболее высоких барьеров;
- аналог закона Кирхгоффа для импедансов;
- экспоненциальный закон влияния процессов, протекающих на высоких барьерах, на величины импедансов низких барьеров;
- понятие тока смещения Максвелла на потенциальном барьере;
- раскрытие механизма возникновения режима "почти постоянных потерь" для модельных 1D-наноструктур, можно рассматривать как шаг на пути построения канонической теории быстрого ионного транспорта на наномасштабе.

Список литературы

1. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Перспективы развития в России глубоко субвольтовой наноэлектроники и связанных с ней технологий // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10. С. 2—11.
2. Despotuli A. L., Andreeva A. V. A short review on deep-sub-voltage nanoelectronics and related technologies // Int. J. Nanoscience. 2009. V. 8. N 4. P. 389—402.
3. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Наноионика: новые материалы и суперконденсаторы // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 7. С. 89—99.
4. Despotuli A. L., Andreeva A. V. Advanced carbon nanostructures for advanced supercapacitors: what does it mean? // Nanoscience and Nanotechnology Lett. 2011. V. 3. P. 119—124.
5. Despotuli A. L., Nikolaichik V. I. A step towards nanoionics // Solid State Ionics. 1993. V. 60 (4). P. 275—278.
6. Despotuli A. L., Andreeva A. V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. V. 11. P. 306—314.
7. Baldo M. Introduction to Nanoelectronics, MIT Open Course Ware Publication, 2011. 261 p. URL: http://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-701-introduction-to-nanoelectronics-spring-2010/readings/MIT6_701S10_notes.pdf
8. Dyre J. C., Maass P., Roling B., Sidebottom D. L. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. P. 046501.
9. Sidebottom D. L. Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 999—1012.
10. Macdonald J. R. Addendum to "Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids" // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 101101.
11. Бейлер Ч. У., Брюш П., Пьетронеро Л., Шнейдер В. Р., Штресслер Э. Обобщенная модель решеточного газа в супер-ионных проводниках // Физика супер-ионных проводников. Рига: Зинатне. 1982.
12. Ланкин А. В., Норман Г. Э., Стегайлов В. В. Атомистическое моделирование взаимодействия электролита с графитовыми наноструктурами в перспективных суперконденсаторах // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 6. С. 877—885.
13. Мереп Х. Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 536 с.
14. Bindi L., Evain M., Pradel A., Albert S., Ribes M., Menchetti S. Fast ion conduction character and ionic phase-transitions in disordered crystals: the complex case of the minerals of the pearceite-polybasite group // Phys. Chem. Minerals 2006. V. 33. P. 677—690.
15. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Модель, метод и формализм нового подхода к описанию процессов ионного транспорта на блокирующих гетеропереходах твердый электролит/электронный проводник // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 9. С. 16—21.
16. Деспотули А. Л., Андреева А. В. Компьютерное моделирование на субнанометровом масштабе ион-транспортных характеристик блокирующих гетеропереходов электронного проводника/твердый электролит // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 11. С. 15—23.
17. Gustafson K. Detailed balance // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1424. P. 121—132.
18. Schnakenberg J. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. P. 571—585.
19. Macdonald D. D. Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 1376—1388.
20. Эйхенвальд А. А. Теоретическая физика. Электромагнитное поле. М.: Либроком, 2011.
21. Edwards B., Engheta N. Experimental verification of displacement-current conduits in metamaterials-inspired optical circuitry // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 193902.
22. Barlett D. F., Gengel G. Measurement of quasistatic Maxwell's displacement current // Phys. Rev. A 1989. V. 39. N 3. P. 938—945.
23. Bradley J. N., Greene P. D. Relationship of structure and ionic mobility in solid MgAg_4I_5 // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 2516—2521.
24. Кукоз Ф. И., Деспотули А. Л. Аномалии ионной электропроводности и температурные фазовые переходы Ag_4RbI_5 // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2491—2492.