

Гистерезисный гальвано-механический эффект при процессах заряда-разряда ионисторных структур

© М.Е. Компан, В.П. Кузнецов*, В.В. Розанов**, А.В. Якубович***

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* ОАО „НИИ Гириконд“,
Санкт-Петербург, Россия

** Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

*** Лицей Физико-техническая школа при Физико-техническом институте Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 30 июня 2003 г.)

В окончательной редакции 23 сентября 2003 г.)

Обнаружен эффект изменения размеров ионисторной конденсаторной структуры при процессах накопления-рассасывания на ней электрического заряда. Особенностью данного эффекта, отличающего его от других известных эффектов изменения размеров под действием электрических и магнитных полей (пьезоэффекта и стрижий), является полный гистерезис, т.е. сохранение размера, достигнутого при воздействии, после снятия этого воздействия.

Продвижение техники и технологии в область субмикронных и нанометровых размеров диктует в том числе необходимость в точно контролируемых методах и устройствах для перемещений инструментов и объектов в соответствующем пространственном масштабе. В настоящее время эти функции практически исключительно реализуют с помощью пьезоэлектрических движителей, конструкции которых достигли значительного совершенства в последнее десятилетие в связи с развитием методов сканирующей зондовой микроскопии, например [1]. Альтернативные методы реализации управляемых субмикронных перемещений могут предоставить дополнительные технологические возможности.

В настоящей работе сообщается об обнаружении эффекта изменения размеров, который возникает при процессах заряда-разряда конденсаторных структур на основе суперионных проводников (ионисторов). Эффект имеет понятную физическую природу, он наблюдается при приложении низких напряжений к ионисторной структуре и существенно отличается от широко используемого пьезоэффекта тем, что достигнутый при воздействии размер сохраняется при снятии электрического питания (управляющего сигнала) с ионисторной структуры.

Ионистор — устройство для обратимого накопления заряда, использующее суперионный материал. Ионистор состоит из трех слоев: композиционного анода (взаимопроникающая композиция активированный уголь-суперионик), суперионной прослойки (RbAg_4I_5), блокирующей протекание через структуру электронной компоненты тока, и металлического катода. В процессе зарядки при подаче напряжения соответствующей полярности катионы серебра уходят от гетерограницы уголь/суперионный проводник и восстанавливаются на отрицательно смещенном катоде до металлического серебра [2]. Осаждающийся на катоде материал образует

дополнительную прослойку металла; анод, из материала которого уходят катионы, изменяет свой размер относительно слабо, поскольку, во-первых, относительное измерение концентрации катионов в суперионном материале остается малым, а во-вторых, размер композиционного анода стабилизируется угольным каркасом. В итоге процесс заряда (разряда) должен приводить к увеличению (уменьшению) суммарного размера. Фактически механическое действие процесса заряда/разряда ионистора обусловлено тем, что электрический ток через суперионик одновременно является процессом гальванического массопереноса. В соответствии с природой этого процесса отключение управляющего тока оставляет неизменной новообразованную металлическую прослойку на катоде, и размер структуры остается таким, каким он был в момент окончания воздействия. Как следует из модели процесса, изменение размера структуры формально определяется накопленным на ней зарядом, т.е. пропорционально интегралу от протекшего тока управления. Именно этот момент качественно отличает ионисторную структуру как движитель от известных устройств, работающих на основе других эффектов. Кроме того, по сравнению с другими возможными устройствами на основе гальванического массопереноса устройство на основе твердых материалов должно быть более удобным и надежным и функционировать в широком диапазоне температур.

При практической реализации идеи приходилось учитывать, что наиболее технически освоенный суперионный материал RbAg_4I_5 нестойк в условиях обычной атмосферы и освещения. Поэтому эксперименты проводились с ионисторными структурами, инкапсулированными в тонкую металлическую оболочку, подобную оболочке часовых батареек. Высота и диаметр использованного в опыте инкапсулированного элемента составили 3.5 и 23 mm соответственно. Опыты проводились при комнатной температуре. Предварительно эффект

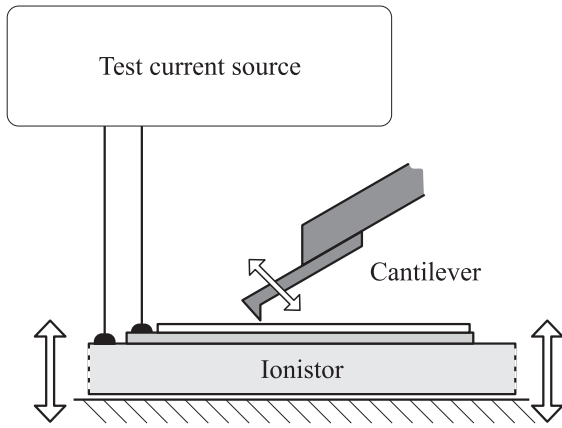


Рис. 1. Схема эксперимента.

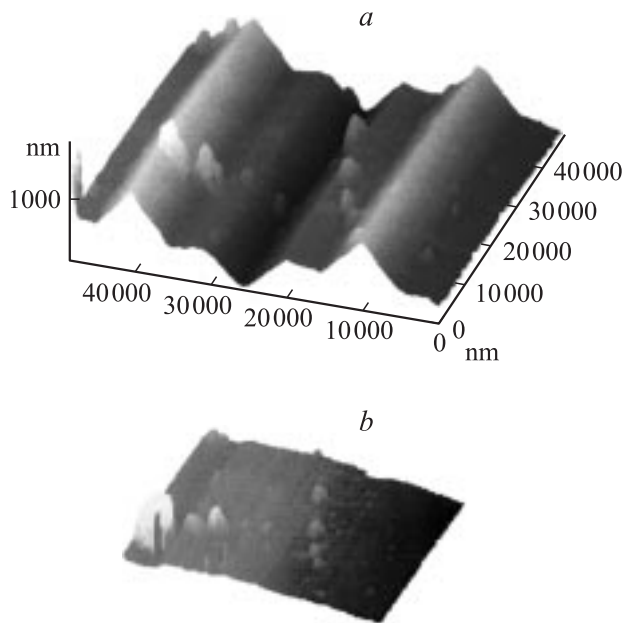


Рис. 2. *a* — участок поверхности, регистрируемый АФМ, при подаче управляющего воздействия на ионисторную структуру. *b* — реальный профиль того же участка, регистрируемый в отсутствие воздействий (уменьшено).

изменения размеров был обнаружен интерференционными изменениями. Поскольку наибольший интерес представляла проверка способности ионисторных структур управляемо и обратимо обеспечивать весьма малые изменения размеров, а также возможность сохранения размера при отключении питания, основная часть экспериментов проводилась при малых управляющих воздействиях. Для измерений изменения размеров использовался атомно-силовой микроскоп (АФМ).

Схема эксперимента приведена на рис. 1. АФМ „СМЕНА“ работал в полуконтактном (теппинговом) режиме. Поскольку атомно-силовой микроскоп не работает непосредственно в режиме измерения размеров, в эксперименте использовалась подача управления

(тока заряда/разряда) в процессе сканирования микроскопом верхней поверхности инкапсулированной структуры. В результате микроскоп фиксировал кажущийся сложный профиль поверхности, являвшийся отражением динамического изменения размеров. На рис. 2 внизу приведен один из таких профилей, а в верхней части рисунка показан профиль поверхности, регистрируемый в том случае, когда управляющее воздействие не подается. Наблюдающиеся продольные углубления на верхнем профиле — методические искажения, вызванные предшествующим проходом кантилевера над значительными локальными возвышениями.

На рис. 3 сверху показан график тестовой токовой последовательности, а в нижней части рисунка приведено сечение поверхности (подобной той, что показана на рис. 2), которая получена при данном токовом воздействии. Из графика ясно видно, что размер ионисторной структуры действительно является функцией интеграла тока управления. На рис. 2 и 3 также видно, что в периоды отсутствия подачи управляющего сигнала (например, участки *A*, *B*) размер структуры не изменяется. Сравнение рис. 2 и 3 убеждает, что некоторый наблюдающийся наклон на этих участках обусловлен изначальным профилем поверхности.

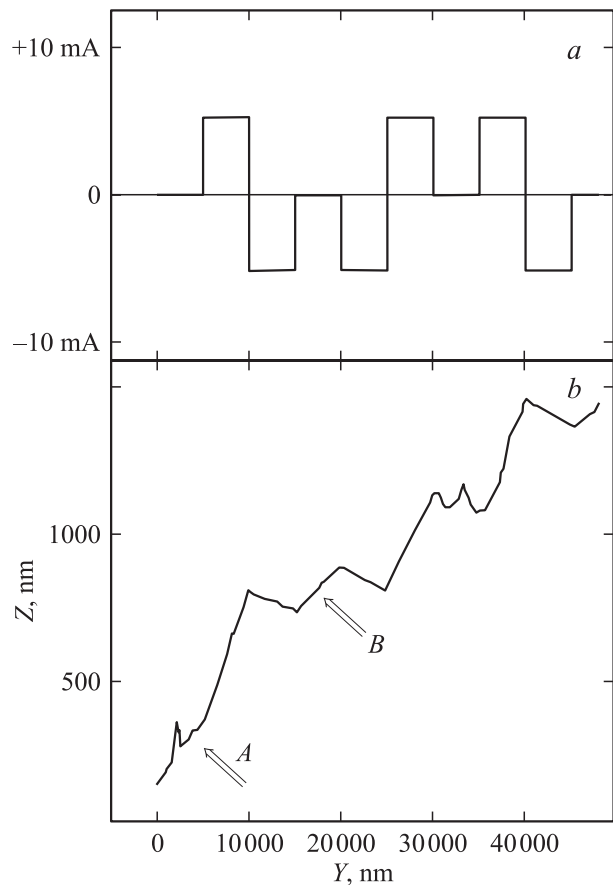


Рис. 3. *a* — тестовая токовая последовательность, использованная для получения рельефа на рис. 2. *b* — одно из сечений профиля поверхности, показанной на рис. 2. Буквами *A*, *B* указаны участки отсутствия управляющего тока.

Исследовавшиеся образцы имели коэффициент преобразования размер/заряд в интервале 200–100 nm/C, в том числе было отмечено, что коэффициент преобразования заряд-размер заметно выше для малых управляющих токов. Точность измерений ограничивалась возможностями данной модели AFM „СМЕНА“ и шероховатостью поверхности. В первых экспериментах было обнаружено, что негладкость материала капсулы не позволяет реализовать возможности имевшегося AFM, и далее эксперименты проводились по поверхности дополнительно нанесенного на капсулу стеклянного покрытия. Как видно из рис. 2, в этом случае дефекты поверхности все равно наблюдаются, однако достаточно точные измерения изменений размеров становятся возможными.

Хотя природа эффекта в целом ясна, численная оценка ожидаемого эффекта и величина, полученная экспериментально, расходятся. Химическая природа выделяющегося материала не вызывает сомнения, это может быть только серебро, ионы которого являются носителями заряда в RbAg_4I_5 . Оценим толщину новообразованной прослойки (d), которая должна быть в случае, если бы она была образована обычным металлическим серебром. Из элементарных формул электролиза получаем

$$d = \mu It / \rho N_a e S, \quad (1)$$

где μ — атомный вес серебра; It — заряд, накопленный на ионисторе; ρ — плотность металлического серебра; N_a — число Авогадро; e — заряд электрона; S — площадь катода. Подстановка численных значений в (1) для катода $\varnothing 20$ mm дает величину порядка 340 nm/C. Полученное экспериментально численное значение коэффициента преобразования заряд/размер составило, как указывалось, 200–100 nm/C.

Такое расхождение не может быть оставлено без объяснения. Обнаруженная несогласованность величин означает, что процесс массопереноса в твердотельной композиционной структуре более сложен, чем можно предполагать исходя из элементарной модели электролиза. В нашем случае причиной несколько меньшей величины эффекта по сравнению с оценкой может быть частичное выделение металла в микро- и нанопоры при осаждении его на катоде. Такое поведение осаждаемого материала в системах, подобных исследуемой, известно и изучалось ранее [3]. Кроме того, для точной оценки изменения размеров ионисторной структуры необходимо учитывать вклад уменьшения размеров анода и влияние оболочки. Детали эффекта представляют интерес для дальнейшего исследования.

Итогом работы является обнаружение эффекта изменения размера ионисторной структуры при процессах перезарядки. Характерным отличием является сильная гистерезисность эффекта, т. е. сохранение размера структуры при снятии управляющего напряжения. Такой гистерезисный гальвано-механический эффект предоставляет новые функциональные возможности для создания нанометровых механических приборов и устройств.

Авторы выражают благодарность предприятию „NT-MDT“ за предоставление сканирующего атомно-силового микроскопа для лаборатории Лицея ФТШ.

Список литературы

- [1] A. Achuthan, A.K. Keng, W.C. Ming. *Smart Materials and Structures* **10**, 5, 914 (2001).
- [2] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *Суперионные проводники*. Наука, М. (1982). 316 с.
- [3] Ю.М. Гербштейн, В.П. Кузнецов, С.Е. Никитин. *ФТТ* **27**, 12, 2996 (1985).