

# Элементы МСТ и микросистемы

УДК 621.3.049.77:681.586'32

**И. В. Годовицкий, канд. техн. наук, В. Н. Зимин,  
А. Ю. Петров, канд. техн. наук, Н. А. Шелепин,**  
Научно-производственный комплекс  
"Технологический центр" МИЭТ

## СВЕРХМИНИАТЮРНЫЙ ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

С помощью технологии поверхностной микромеханики разработан и изготовлен сверхминиатюрный преобразователь давления. Преобразователь представляет собой поликремниевую мембрану с двумя поликремниевыми пьезорезисторами, расположенными на ее противоположных краях. Проведены измерения передаточных характеристик преобразователей с размером мембранны 75 и 100 мкм. Показано, что данные преобразователи могут использоваться в системах измерения давления с жесткими требованиями к размерам компонентов.

В настоящее время интегральные кремниевые сенсоры давления используются практически во всех отраслях техники. Их основные преимущества перед сенсорами, изготовленными по традиционным технологиям, заключаются в малых размерах и массе, высокой надежности, низкой цене. Технология объемной микромеханики, используемая для изготовления кремниевых сенсоров в масштабе количества, позволяет достигать размеров сенсоров в несколько миллиметров в каждом направлении [1–7]. Однако для некоторых задач, требующих применения сенсоров и связанных с развитием электронных систем обработки информации, эти размеры оказываются слишком большими.

Одна из таких задач — измерение артериального давления крови *in vivo*, т. е. в живом организме. Ее решение само по себе не представляет сложностей, однако при осуществлении мониторинга давления без использования громоздких приспособлений единственным выходом становится применение сверхминиатюрных (с характерным размером менее 1 мм) сенсоров. В клинической практике также часто требуется определение давления крови в сосудах, расположенных близко к сердцу. Это может быть реализовано только с помощью систем дистанционного измерения давления, основным компонентом которых является сверхминиатюрный сен-

сор. Поэтому разработка таких сенсоров с помощью технологий микромеханики представляет собой актуальную и экономически перспективную задачу.

### Конструкция и технология изготовления преобразователя

Технология поверхностной микромеханики свободна от многих недостатков объемной микромеханики и позволяет изготавливать подвижные структуры размером до нескольких микрометров [8–10]. Основным материалом поверхностной микромеханики является поликристаллический кремний. В период 1999–2000 гг. в НПК "Технологический центр" МИЭТ были проведены исследования пленок поликремния, используемых в КМОП-технологии, и изготовлены основные поверхностные микромеханические структуры: консоли, балки и мембранны [11]. На основе этих работ в 1999–2000 гг. был разработан и изготовлен сверхминиатюрный преобразователь давления.

Основой преобразователя является поликремниевая мембрана, сформированная с помощью технологии поверхностной микромеханики (рис. 1). По периметру мембранны нанесены слои диэлектрика, повышающие жесткость крепления мембранны. На противоположных краях мембранны размещены два легированных бором поликремниевых пьезорезистора. Пьезорезисторы соединены с двумя поликремниевыми резисторами той же топологии в мост Уитстоуна с двумя активными плечами (рис. 2). Для уменьшения начального разбаланса моста резисторы пригвождены к мембранны на минимальное возможное расстояние. Для устранения вклада в разбаланс моста сопротивления металлизации шины,

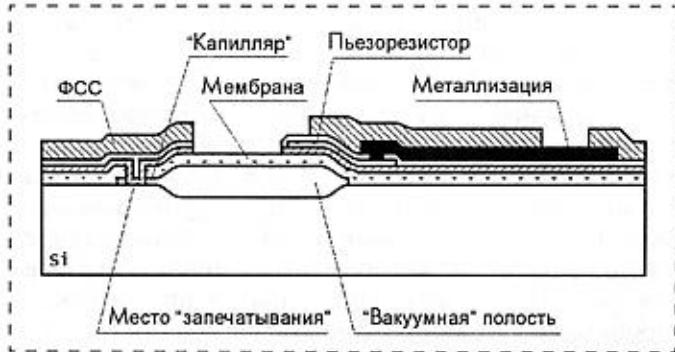


Рис. 1. Конструкция поверхностного микромеханического преобразователя давления

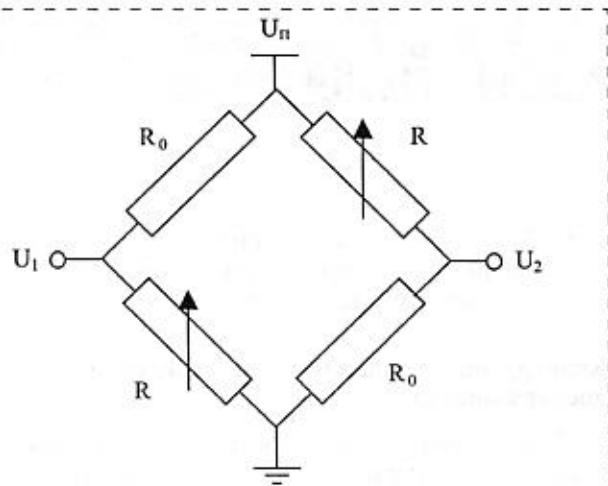


Рис. 2. Схема объединения резисторов преобразователя

идущие к контактным площадкам, подсоединенны к серединам шин, соединяющих пьезорезисторы и резисторы. Выходной сигнал преобразователя определяется приведенным ниже соотношением

$$U_1 - U_2 = \frac{R - R_0}{2R_0} U_{\text{пит}},$$

где  $R_0$  — сопротивление резистора;  $R$  — сопротивление пьезорезистора;  $U_{\text{пит}}$  — напряжение питания.

В силу того, что остаточное давление в "вакуумной" полости составляет 10–30 Па, преобразователь можно считать преобразователем абсолютного давления.

Технология изготовления преобразователя была разработана на базе процессов стандартной КМОП-технологии. Изготовление преобразователя начинается с формирования в монокристаллическом кремнии опорного слоя оксида (формирование происходит с помощью термического окисления под давлением с использованием маски из слоя нитрида кремния — LOCOS-процесс). Далее на пластину осаждается слой поликристаллического кремния, из которого формируется мембрана, и в нем с помощью плазмохимического травления вскрывается окно к слою тонкого оксида, служащего каналом ("канапилляром") для доступа травителя к опорному слою. Жидкостным травлением опорный слой удаляется из-под мембранны и, путем осаждения слоя оксида кремния, проводится "запечатывание" мембранны. Затем осуществляются осаждение и легирование слоя поликристаллического кремния, из которого формируются пьезорезисторы. После осаждения слоя нитрида кремния происходит формирование контактных окон к резисторам и металлизация. Далее проводится осаждение защитного слоя фосфоросиликатного стекла и вскрытие мембранны. На рис. 3 и 4 приведены

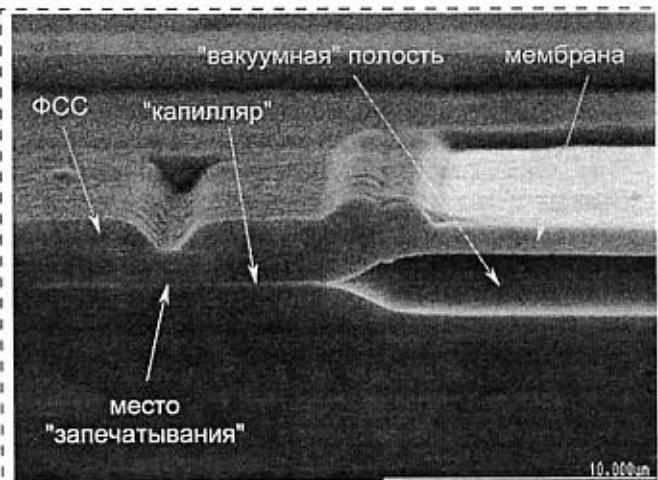


Рис. 3. Фрагмент скола преобразователя

микрофотографии фрагментов тестового кристалла преобразователей давления.

#### Исследование характеристик экспериментальных образцов

Для исследования преобразователей была проведена сборка 18 преобразователей давления девяти конструктивных вариантов с размерами мембран 75 и 100 мкм в корпусе DIP20. Для исследований использовалось следующее измерительное оборудование:

- измерительная система "Аксамит" АК6-34;
- измеритель давления МЦП-2-0.4;
- вольтметр В7-34A.

Выбирались следующие режимы измерений:

- напряжение питания  $U_{\text{пит}} = 5,0 \pm 0,010$  В;
- температура  $T = 27^\circ\text{C}$ ;
- входное давление  $P = 5$ –100 кПа.

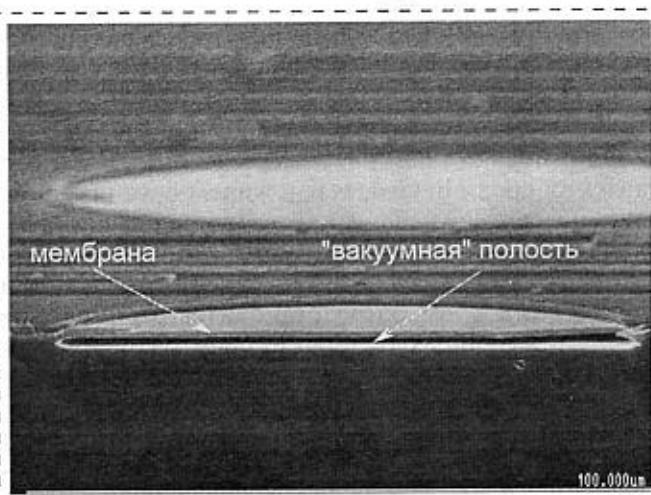


Рис. 4. Скол преобразователя с круглой мембранны

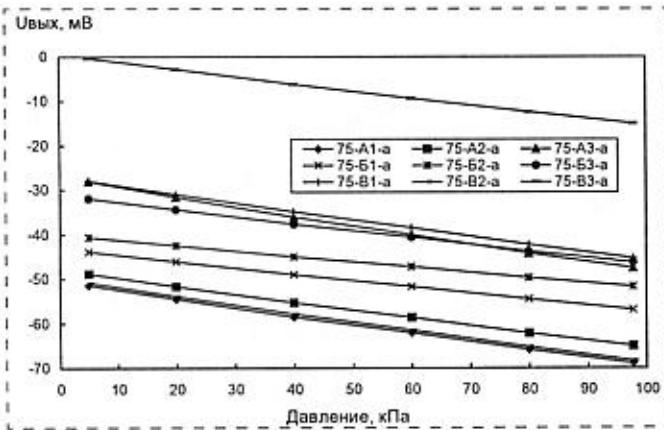


Рис. 5. Зависимость выходного сигнала преобразователей с размером мембранны 75 мкм от давления

#### Основные характеристики преобразователей

Конст- рук- тив- ный вари- ант преоб- разо- вателя	Диапазон изме- ре- ния, МПа	U <sub>0</sub> моста, мВ (U <sub>пит</sub> = 5 В)		Чувствитель- ность, (мВ/В)/МПа		Нелиней- ность, %	
		Размер мембранны					
		75 мкм	100 мкм	75 мкм	100 мкм	75 мкм	100 мкм
A1	0–10	-50,72	-36,82	37,6	85,0	0,25	2,45
		-48,12	-49,17	34,9	82,6	0,21	2,45
		-27,51	-11,27	41,6	91,1	0,33	3,45
		-43,21	-57,94	28,1	60,2	0,11	1,40
		-40,02	-50,03	23,4	51,1	0,08	1,25
		-31,23	-30,71	30,1	66,3	0,13	1,70
		-27,23	-21,45	37,4	89,8	0,18	3,20
		-50,04	-33,25	37,8	86,7	0,25	3,05
		0,29	7,88	31,5	64,6	0,21	1,50

Примечание. Преобразователи Б1–Б3 имеют круглые мембранны.

Измерения проводились:

- в автоматическом режиме в 20 точках от 5 до 100 кПа с шагом измерения 5 кПа;
- вручную в точках 5, 20, 40, 60, 80, 100 кПа.

Автоматические измерения проводились системой АК6, ручные — с помощью вольтметра В7-34А.

На рис. 5 приведена зависимость выходного сигнала от давления для преобразователей с размером мембранны 75 мкм. В таблице представлены сводные данные по характеристикам преобразователей.

Измерения не показали наличия гистерезиса у преобразователей в пределах погрешности.

\*\*\*

С использованием технологии поверхностной микромеханики разработан и изготовлен сверхминиатюрный преобразователь давления; цикл изготовления преобразователя реализован на базе стандартной КМОП-технологии. Максимальная чувствительность преобразователей, имеющих круглую и квадратную мембранны размером 75 и 100 мкм, составляет 41,6 и 91,1 (мВ/В) МПа соответственно, что приблизительно в 2,5 раза меньше, чем у тензопреобразователей на монокристаллическом кремнии [4]. Площадь, занимаемая элементами одного преобразователя с мембранны 100 × 100 мкм<sup>2</sup>, равна приблизительно 60000 мкм<sup>2</sup>, что позволяет, с использованием соответствующей технологии разделения, достичь размера кристалла 0,15 × 0,4 мм<sup>2</sup>. Преобразователи такого размера, даже не обладая высокой чувствительностью, могут применяться в случаях, когда основное значение имеют внешние размеры, например, при измерении кровяного давления внутри сосуда. Таким образом, данная разработка является перспективным применением технологии поверхностной микромеханики и открывает новое направление по изготовлению дешевых сверхминиатюрных преобразователей давления для специальных применений.

#### Список литературы

- Kress H.-J., Bantien F., Marek J. et al. Fully integrated silicon pressure sensor with on chip CMOS evaluation circuit and on-chip trimming // Sensors and actuators A25-27. 1991. P. 21–26.
- Mandle J., Lefort O., Migeon A. A new micromachined silicon high-accuracy pressure sensor // Sensors and Actuators A46-47. 1995. P. 129–132.
- Галушкин А. И., Зимин В. Н., Чаплыгин Ю. А., Шелепин Н. А. Кремниевые интегральные датчики физических величин на основе технологии микрозондирования // Электронная промышленность, 1995. № 4–5. С. 95–101.
- Зимин В. Н., Шабратов Д. В., Шелепин Н. А., Чаплыгин Ю. А. Интегральные преобразователи давления на нормальный ряд от 0,04 до 30 МПа // Измерительная техника. 1994. № 2. С. 35.
- Зимин В. Н., Салахов Н. З., Шелепин Н. А. Интегральные балочные тензопреобразователи // Измерительная техника. 1994. № 3. С. 36.
- Сауров А. Н., Зимин В. Н., Уманцев А. В., Шелепин Н. А. Микродатчики давлений и микросистемы на их основе // Датчики и системы. 1999. № 4. С. 28–32.
- Шелепин Н. А. Кремниевые микросенсоры и микросистемы // Микросистемная техника. 2000. № 1. С. 40–43.
- Gouldenough F. Airbags boom when IC accelerometers see 50 g // Electronic design. August. 1991. P. 83–87.
- Компьютера. № 12. 21 апреля 1997. С. 74–75.
- Kalvesten E., Smith L., Tenerz L. et al. The first surface micromachined pressure sensor for cardiovascular pressure measurements // Proc. of IEEE MEMS Conference, Heidelberg. 1998. P. 574–579.
- Годовицын И. В., Шелепин Н. А., Лыженкова Г. И. Формирование поверхностных микромеханических структур из пленок поликремния // Известия вузов: Электроника, 1996. № 3. С. 49–54.

**В. Л. Волков, д-р хим. наук, проф.,  
Г. С. Захарова, канд. хим. наук,  
Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург,  
Г. Дай, проф., М. Тонг,  
Дзилинский университет, Чанчунь (Китай)**

## СЕНСОРЫ ПАРОВ ВОДЫ И ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК КСЕРОГЕЛЕЙ ПОЛИВАНАДАТОМОЛИБДАТОВ\*

*Описано получение золь-гель-методом пленки ксерогелей общей формулы  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 2$  и  $0 \leq y \leq 3$ ) со слоистой структурой, имеющей ионно-электронный тип проводимости. Пленки с преимущественно протонной проводимостью обладают сенсорными свойствами по отношению к парам воды. Композит  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} - \delta n\text{H}_2\text{O} + 3$  масс. %Pd + 1 масс. %Au высокочувствителен к этанолу в присутствии  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Время отклика на пары  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и восстановления свойств в воздухе этого сенсора равно 15–20 и 5 с соответственно.*

Известная хемосорбция газообразных веществ на поверхности оксидных соединений ванадия, приводящая к изменению электропроводности, является основой использования их при разработке сенсоров газов. Перспективными материалами для этих целей могут быть фазы внедрения молекул воды, органических соединений или катионов в матрицу простых и сложных оксидов ванадия [1]. Полученные в виде гелей, а затем нанесенные на инертную пластинку и высушенные, они образуют пленки ксерогелей со слоистой структурой. Исследования химической природы данных соединений позволили отнести их к классу поливанадатов типа  $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  — одно-, двух- или трехвалентный катион) [2], где ионы ванадия можно частично замещать на Mo, W или Cr [1]. Среди сложных поливанадатов наиболее изучены ксерогели общей формулы  $\text{M}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < y \leq 3$ ), в процессе синтеза которых образуются гели, устойчивые в течение длительного времени [3]. В зависимости от состава они имеют преимущественно ионную, электронную или смешанную проводимость. Ионная составляющая определяется диффузией катионов в межслоевом пространстве ксерогелей и зависит от содержания молекул воды, количество которых связано с влажностью воздуха. Электронная проводимость осуществляется 3d-элек-

тронами в режиме термоактивированного прыжка и увеличивается с ростом количества  $\text{V}^{4+}$  в соединениях [4].

Сенсорные свойства данных веществ изучены недостаточно широко и относятся в основном к гидратированному оксиду  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Авторами [5] изготовлен биосенсор глюкозы, состоящий из ксерогеля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и окисленной глюкозы, нанесенных на платиновую проволоку. Он чувствителен к содержанию глюкозы в буферном растворе с  $\text{pH} = 5,6$  до концентрации 13 ммоль/л при вольтамперометрических определениях. По нашим данным гидратированные поливанадатомолибдаты алюминия, индия, галлия проявляют ионоселективные свойства в водных растворах солей по отношению к соответствующему катиону в интервале  $1 \leq \text{pM}^{3+} \leq 4$ . Электроды, состоящие из смешанных оксидов ванадия и титана, нанесенных на графит золь-гель-методом и отожженных при 100–300 °C, являются сенсорами редокс-потенциала [6]. Их функциональные возможности аналогичны работе платинового электрода, а потенциалобразующий процесс заключается в переносе 3d-электронов  $\text{V}^{4+}$  или  $\text{V}^{3+}$ , находящихся в матрице диоксида титана.

Настоящая статья посвящена результатам по получению и исследованию сенсорных свойств тонких пленок ксерогелей общей формулы  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 2$  и  $0 \leq y \leq 3$ ) по отношению к некоторым газообразным веществам. Для синтеза этих материалов использовали растворы пероксидных соединений ванадия и молибдена заданного состава, которые после медленного нагревания до 60–70 °C разлагались и превращались в устойчивый гель [3]. Методом трафаретной печати гели наносили на стекловые пластинки (сенсоры паров воды) или керамические трубы с нагревателем внутри (сенсор паров этанола) и сушили на воздухе. В качестве электрических контактов использовали предварительно напыленные на определенном расстоянии полоски Ni, Au или Pd. Электрические характеристики сенсоров влажности воздуха измеряли на переменном, а сенсоров паров этанола — на постоянном токе.

Согласно данным ИК спектров и рентгеновских исследований ксерогели  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31\pm\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеют структуру поливанадиевой кислоты  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]. На дифрактограммах пленок обнаружены пики только от плоскостей 001 (рис. 1), что свидетельствует об их слоевом строении. Термическая устойчивость пленок увеличивается с ростом содержания ионов молибдена, и они не разрушаются до 250 °C, когда  $y \geq 2$ . Если использовать образцы состава  $y < 2$ , при 200 °C начинает образовываться фаза со структурой орторомбического оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Отжиг пленок при температурах ниже 200 °C приводит к росту интенсивности

\*Работа выполнена при поддержке Российской фонда фундаментальных исследований и Государственного фонда естественных наук Китая (проект № 99-03-39065).

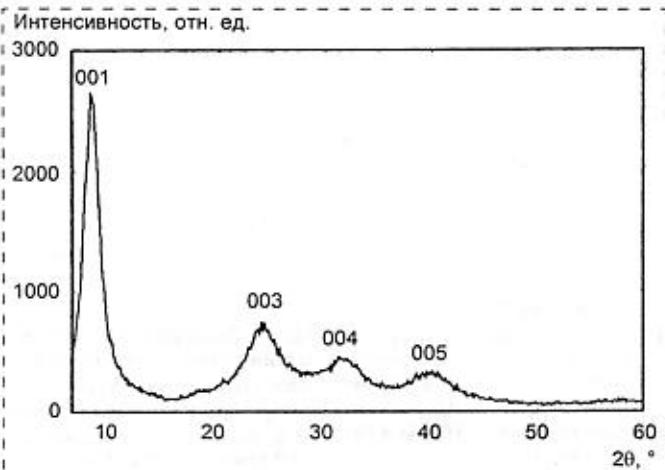


Рис. 1. Дифрактограмма пленки  $(\text{NH}_4)\text{HV}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32,5} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (CuK $\alpha$ -излучение)

пиков на дифрактограммах, увеличению их стабильности и межслоевого расстояния до 11,20, 11,27,  $11,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ ) для составов  $x = 0, 1, 2$  (при  $y = 3$ ) соответственно.

На рис. 2 приведены кривые ДТА и ТГ, полученные при нагревании порошка  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{31} \pm \delta \times n\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере воздуха. Изменение массы образца происходит в две стадии. До температуры  $\sim 250^\circ\text{C}$  выделяется вода цеолитного типа с максимумом эндоэффекта при  $180^\circ\text{C}$ . Она снова полностью поглощается при охлаждении этого вещества во влажной атмосфере. При более высоких температурах происходит разрушение структуры поливанадатомолибдата, выделение и взаимодействие  $\text{NH}_3$

с образцом и удаление химически связанной воды. После этого наблюдается кристаллизация аморфных продуктов термолиза ксерогелей с экзоэффектом вблизи  $450^\circ\text{C}$ .

Согласно проведенным исследованиям, сенсором паров воды в интервале относительной влажности  $\phi = 12\% - 97\%$  может служить пленка ксерогеля  $\text{H}_2\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31} \pm \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $1 < y \leq 3$ ), нанесенная на никелевую пластинку с напыленным на пленку палладиевым электродом [7, 8]. Электропроводность  $\sigma$  и емкость  $C$  такого датчика, измеренные перпендикулярно V—O—Mo-слоям поливанадатомолибдата на частоте 1 кГц, описываются экспоненциальными зависимостями (рис. 3):

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \exp(\alpha_\sigma \phi); \quad (1)$$

$$C = C_0 + C_1 \exp(\alpha_C \phi). \quad (2)$$

Данное устройство, состоящее из металлических электродов, разделенных твердым протонным электролитом, можно использовать и в качестве сенсора водорода, работающего при нормальных условиях [8]. В этом случае определяется зависимость электродвижущей силы, возникающей на металлических контактах, от концентрации. В области объемных концентраций водорода 3000—15000 ppm она равна  $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/ ppm}$ . Формулами (1) и (2) описываются зависимости проводимости и емкости от влажности воздуха, измеренные вдоль пленки  $\text{H}_2\text{V}_{9,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с гребенчатым типом контактов [9]. На чувствительность данного сенсора к парам воды оказывает существенное влияние металлы электродов. Она максимальна при использовании золота и равна  $0,061 \% \cdot \phi^{-1}$ . Ошибка

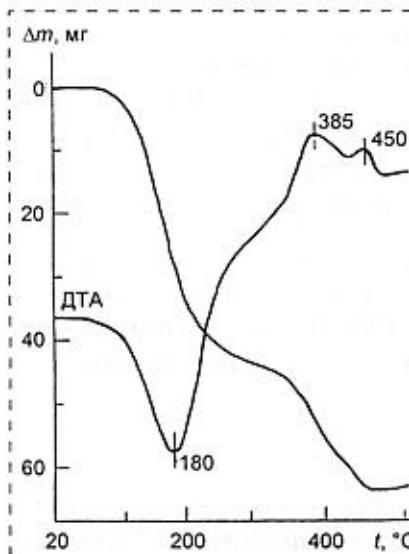


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ порошка  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32,5} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (440 мг)

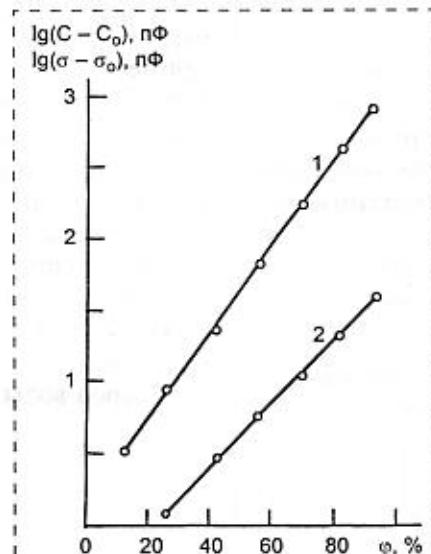


Рис. 3. Температурная зависимость  $\lg(C - C_0)$  (1) и  $\lg(\sigma - \sigma_0)$  (2) пленки  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{32} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$

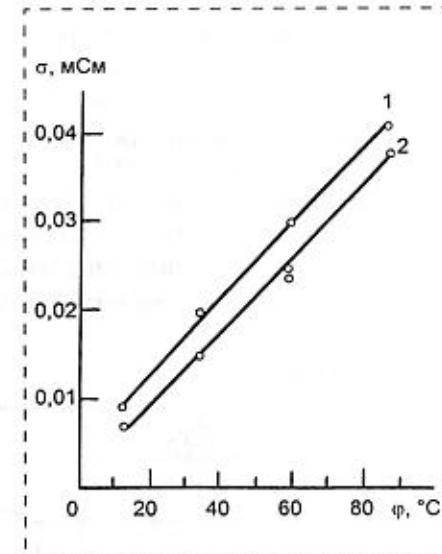


Рис. 4. Зависимость электропроводности от относительной влажности воздуха при  $22^\circ\text{C}$  для пленки  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Mo}_y\text{O}_{31} \pm \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,5$  (1),  $0,25$  и  $0,75$  (2)

определения относительной влажности воздуха таким датчиком не более 3 %.

Основным недостатком рассмотренных сенсоров паров воды, особенно в "сэндвичном" исполнении, является сильное изменение емкостной характеристики, что осложняет передачу электрического сигнала на большие расстояния. Зависимость емкости от влажности связана с изменением межслоевого пространства пленки ксерогеля при интеркаляции и деинтеркаляции молекул воды. По данным [10] содержание воды в образце  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{32,2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 22 °C равно 2 и 25 молям в атмосфере с влажностью, близкой к нулю, и при давлении, равном давлению насыщенных паров  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

Наиболее перспективны для практического использования резистивные пленочные сенсоры влажности газов на основе ксерогелей поливанадатомолибдатов аммония, которые имеют преимущественно протонную проводимость, измеренную вдоль V—O—Mo-слоев. Зависимость электропроводности пленок  $(\text{NH}_4)_2 - x\text{H}_x\text{V}_{12} - y\text{Mo}_y\text{O}_{31} \pm \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \leq x \leq 0,75$ ) от влажности воздуха при частоте тока 1 МГц и нормальной температуре почти прямолинейна (рис. 4). В интервале  $\varphi = 12\text{--}59\%$  и 20–70 °C их проводимость близка к безактивационной. Время установления равновесного состояния при измерениях менее 30 с. Для пленки состава  $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{V}_9\text{Mo}_3\text{O}_{32,5} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 20 °C электрическая емкость  $C = 26,9 \pm 0,1 \text{ пФ}$  и не зависит от относительной влажности воздуха.

Частичное восстановление поливанадатов этанолом и связанное с ним увеличение электронной проводимости [11] использовано при разработке резистивного пленочного сенсора паров этого спирта. Для увеличения адсорбционной активности сенсора в пленку состава  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  добавляли в виде порошков 3 масс. % Pd и 1 масс. % Au (по отношению к массе  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), что способствовало более быстрому и полному протеканию окислительно-восстановительного процесса на поверхности ксерогеля в атмосфере паров  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Это позволило увеличить чувствительность датчика в 10 раз по сравнению с индивидуальным образцом  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . На рис. 5 приведена электрическая схема изучения сенсорных свойств данных материалов по

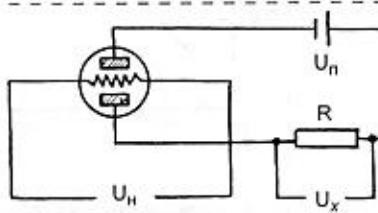


Рис. 5. Электрическая схема изучения газовых сенсорных свойств пленок ксерогелей

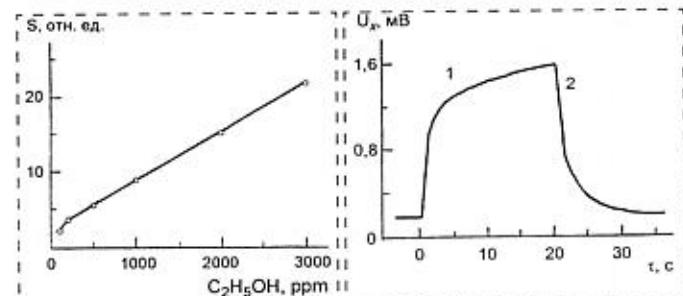


Рис. 6. Зависимость чувствительности  $S$  пленки ксерогеля  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с добавками порошков Pd и Au от концентрации паров  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в газе при 180 °C

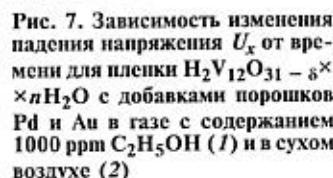


Рис. 7. Зависимость изменения падения напряжения  $U_x$  от времени для пленки  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} - \delta \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с добавками порошков Pd и Au в газе с содержанием 1000 ppm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1) и в сухом воздухе (2)

отношению к газообразным молекулам  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  и  $\text{NH}_3$ . Нагревание осуществляли источником тока с переменным напряжением  $U_n$ . Измерительная цепь состояла из сенсора, источника питания постоянного тока  $U_n$  и резистора  $R$  с сопротивлением 2 кОм. Чувствительность сенсора определяли по формуле  $S = U_x^r / U_x^b$ ,

где  $U_x^r$  и  $U_x^b$  — напряжение на резисторе при нахождении сенсора соответственно в изучаемой газовой смеси и в воздухе. Максимальная величина  $S$  достигается вблизи температуры 180 °C, когда полностью удаляется вода цеолитного типа, определяющая ионную проводимость пленки, и основными носителями тока становятся 3d электроны четырехвалентного ванадия. Установлено, что чувствительность сенсора подчиняется прямолинейной зависимости от концентрации этанола (рис. 6), и он быстро реагирует на изменение состава газа. Например, в атмосфере сухого воздуха падение напряжения  $U_x$  увеличивается с 0,18 до 1,6 мВ в течение 15 с при содержании 1000 ppm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 7). После последующего пропускания воздуха падение напряжения на резисторе становится равным исходному 0,18 мВ за 5 с. Исследования селективности сенсора показали, что он практически не реагирует на содержание в воздухе до 1000 ppm  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Кроме того, электросопротивление пленки не изменяется в присутствии паров воды.

\*\*\*

Таким образом, простым золь-гель-методом получены тонкие пленки гидратированных поливанадатомолибдатов со слоистым строением и резко выраженной анизотропией электрических характеристик. Изменение свойств данных соединений под воздействием газообразных молекул использо-

вано при разработке высокочувствительных резистивных пленочных сенсоров паров воды и этанола. Структура ксерогелей поливанадатомолибдатов устойчива до температуры 200 °С, что важно для стабильной работы датчиков на их основе.

#### Список литературы

1. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 179 с.
2. Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука. 1986. 160 с.
3. Волков В. Л., Захарова Г. С., Ивакин А. А. Синтез и свойства поливанадиевомолибденовой кислоты // Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 642–645.
4. Бондаренко В., Волков В., Плешаповас А. Гидратированные соединения ванадия // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 2. С. 3189–3197.

5. Glezer V., Lev O. Sol-gel vanadium pentoxide glucose biosensor // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 6. P. 2533–2534.

6. Crisan M., Zaharescu M., Crisan D. et al. Vanadium doped sol-gel TiO<sub>2</sub> coating // J. Sol-Gel Sci. Techn. 1998. V. 13. N 1–3. P. 775–778.

7. Bondarenko V., Grebinskij S., Mickevicius S. et al. Thin films of polyvanadium-molybdenum acid as starting materials for humidity sensors // Sensors and Actuators. 1995. V. B28. N 3. P. 227–231.

8. Бондаренко В., Гребинский С., Мицкевичюс С. и др. Влияние влажности на электрические свойства поливанадиевомолибденовой кислоты // Лит. физ. журн. 1993. V. 33. N 4. P. 222–226.

9. Tong M., Dai G., Wu Y. et al. Poly(vanadium-molybdenum acid) xerogel thin films fabricated by the sol-gel process and their humidity-sensing properties // J. Mater. Res. 2000. V. 15. N 12. P. 2653–2657.

10. Волков В. Л., Захарова Г. С. Термодинамические свойства ксерогелей поливанадиевомолибденовой кислоты // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 27–31.

11. Волков В. Л., Захарова Г. С. Области гомогенности и свойства поливанадатов  $M_2^{I} (M^{II})V_{12}O_{31-y} \cdot nH_2O$  // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1580–1583.

УДК 543.9:577.153.4

Г. А. Евтиюгин, д-р хим. наук,  
Г. К. Будников, д-р хим. наук,  
А. Н. Иванов, Е. В. Супрун,  
Казанский государственный университет

## ОДНОРАЗОВЫЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ В ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ\*

*Разработан холинэстеразный биосенсор на основе печатных электродов из углеродистых материалов, модифицированных нафционом. Биосенсор позволяет быстро и надежно детектировать присутствие фосфорорганических и карбаминатных пестицидов в водах, почве и растительном материале. Обсуждается влияние условий измерения сигнала и пробоподготовки на аналитические и операционные характеристики биосенсоров.*

Современное состояние окружающей среды, в том числе быстрый рост числа токсикантов, образующихся в результате деятельности человека, настоятельно требуют внедрения экспрессных и чувствительных средств общей диагностики загрязнения окружающей среды [1]. Одним из перспективных направлений создания таких средств является разработка так называемых биосенсоров — специализированных аналитических приборов, сочетающих биологический компонент (фермент, микро-

организм, рецептор) и датчик-трансдьюсер, преобразующий биологический сигнал в электрический [2]. Биосенсоры сочетают достоинства, присущие приборам биотестирования (обобщенная характеристика токсических свойств окружающей среды, чувствительность, экологический "реализм" получаемой информации) и химическим сенсорам (формализация выходного сигнала, количественное выражение токсического эффекта, использование современной элементной базы, совместимость со стандартными средствами измерения) [3]. Благодаря этому биосенсоры в последние годы рассматриваются как реальная альтернатива традиционным физико-химическим методам анализа, более дорогостоящим и сложным в использовании [4].

В данной статье рассматривается биосенсор для оценки остаточного содержания одних из наиболее токсичных загрязняющих веществ — фосфорорганических пестицидов. В качестве трансдьюсера в них использованы тонкопленочные электроды на основе суспензии кристаллического графита, производимые методом струйной печати, а биологическим компонентом — мишенью — служит фермент холинэстераза, играющий ключевую роль в передаче нервного импульса в организме всех высших животных [5–7].

Исследования проводились в рамках сотрудничества с университетом г. Перпиньян (Франция). Авторы выражают благодарность проф. Ж. Л. Марти за предоставленную возможность использовать при производстве электродов оборудование Центра фитофармации Перпиньянского университета, а также за обсуждение результатов оптимизации конструкции биосенсоров.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32605).

\*По материалам доклада, представленного на Всероссийской конференции с международным участием "Сенсор 2000" (г. Санкт-Петербург, 21–23 июня 2000 г.).

вано при разработке высокочувствительных резистивных пленочных сенсоров паров воды и этанола. Структура ксерогелей поливанадатомолибдатов устойчива до температуры 200 °С, что важно для стабильной работы датчиков на их основе.

#### Список литературы

1. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 179 с.
2. Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клещев Д. Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука. 1986. 160 с.
3. Волков В. Л., Захарова Г. С., Ивакин А. А. Синтез и свойства поливанадиевомолибденовой кислоты // Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 642–645.
4. Бондаренко В., Волков В., Плешаповас А. Гидратированные соединения ванадия // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 2. С. 3189–3197.

5. Glezer V., Lev O. Sol-gel vanadium pentoxide glucose biosensor // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 6. P. 2533–2534.

6. Crisan M., Zaharescu M., Crisan D. et al. Vanadium doped sol-gel TiO<sub>2</sub> coating // J. Sol-Gel Sci. Techn. 1998. V. 13. N 1–3. P. 775–778.

7. Bondarenko V., Grebinskij S., Mickevicius S. et al. Thin films of polyvanadium-molybdenum acid as starting materials for humidity sensors // Sensors and Actuators. 1995. V. B28. N 3. P. 227–231.

8. Бондаренко В., Гребинский С., Мицкевичюс С. и др. Влияние влажности на электрические свойства поливанадиевомолибденовой кислоты // Лит. физ. журн. 1993. V. 33. N 4. P. 222–226.

9. Tong M., Dai G., Wu Y. et al. Poly(vanadium-molybdenum acid) xerogel thin films fabricated by the sol-gel process and their humidity-sensing properties // J. Mater. Res. 2000. V. 15. N 12. P. 2653–2657.

10. Волков В. Л., Захарова Г. С. Термодинамические свойства ксерогелей поливанадиевомолибденовой кислоты // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 27–31.

11. Волков В. Л., Захарова Г. С. Области гомогенности и свойства поливанадатов  $M_2^I(M^{II})V_{12}O_{31-y} \cdot nH_2O$  // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1580–1583.

УДК 543.9:577.153.4

Г. А. Евтиюгин, д-р хим. наук,  
Г. К. Будников, д-р хим. наук,  
А. Н. Иванов, Е. В. Супрун,  
Казанский государственный университет

## ОДНОРАЗОВЫЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ В ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ\*

*Разработан холинэстеразный биосенсор на основе печатных электродов из углеродистых материалов, модифицированных нафционом. Биосенсор позволяет быстро и надежно детектировать присутствие фосфорорганических и карбаминатных пестицидов в водах, почве и растительном материале. Обсуждается влияние условий измерения сигнала и пробоподготовки на аналитические и операционные характеристики биосенсоров.*

Современное состояние окружающей среды, в том числе быстрый рост числа токсикантов, образующихся в результате деятельности человека, настоятельно требуют внедрения экспрессных и чувствительных средств общей диагностики загрязнения окружающей среды [1]. Одним из перспективных направлений создания таких средств является разработка так называемых биосенсоров — специализированных аналитических приборов, сочетающих биологический компонент (фермент, микро-

организм, рецептор) и датчик-трансдьюсер, преобразующий биологический сигнал в электрический [2]. Биосенсоры сочетают достоинства, присущие приборам биотестирования (обобщенная характеристика токсических свойств окружающей среды, чувствительность, экологический "реализм" получаемой информации) и химическим сенсорам (формализация выходного сигнала, количественное выражение токсического эффекта, использование современной элементной базы, совместимость со стандартными средствами измерения) [3]. Благодаря этому биосенсоры в последние годы рассматриваются как реальная альтернатива традиционным физико-химическим методам анализа, более дорогостоящим и сложным в использовании [4].

В данной статье рассматривается биосенсор для оценки остаточного содержания одних из наиболее токсичных загрязняющих веществ — фосфорорганических пестицидов. В качестве трансдьюсера в них использованы тонкопленочные электроды на основе суспензии кристаллического графита, производимые методом струйной печати, а биологическим компонентом — мишенью — служит фермент холинэстераза, играющий ключевую роль в передаче нервного импульса в организме всех высших животных [5–7].

Исследования проводились в рамках сотрудничества с университетом г. Перпиньян (Франция). Авторы выражают благодарность проф. Ж. Л. Марти за предоставленную возможность использовать при производстве электродов оборудование Центра фитофармации Перпиньянского университета, а также за обсуждение результатов оптимизации конструкции биосенсоров.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32605).

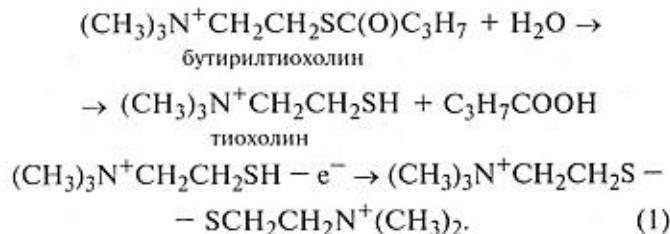
\*По материалам доклада, представленного на Всероссийской конференции с международным участием "Сенсор 2000" (г. Санкт-Петербург, 21–23 июня 2000 г.).

## Экспериментальная часть

Электроды изготавливали методом струйной печати с помощью принтера DEK 248 (DEK, Weymouth, Великобритания). С его помощью последовательно наносили суспензии серебра (Elektrodag PF 410), микрокристаллического графита (Elektrodag 423 SS) и Ag/AgCl (Elektrodag 6037 SS) (Acheson, Голландия). В технологическом цикле на одной пластине из поливинилхлорида изготавливали одновременно 32 комбинированных электрода площадью  $60 \times 10$  мм каждый. Комбинированный электрод представлял собой пару рабочего ( $8,5 \times 2$  мм) и вспомогательного (хлорсеребряного) электродов. При формировании рабочего электрода на токосъемник наносили суспензию графита Timrex T 15 (Timcal, Швейцария) или Le Carbone Lorraine (Gennevilliers, Франция) в гидроксиэтилцеллюлозе.

Перед иммобилизацией фермента на рабочую поверхность наносили 2 мкл 0,05 %-ной эмульсии нафиона (Aldrich), после чего электрод выдерживали в течение суток при нормальной температуре. Для иммобилизации фермента на рабочую поверхность наносили 5 мкл раствора бутирилхолинэстерьазы (Sigma Chemical Co, США) из расчета 15 Е/см<sup>2</sup>, сушили и затем обрабатывали парами глутарового альдегида в вакууме водоструйного насоса.

Активность иммобилизованного фермента определяли амперометрически при +410 мВ относительно Ag/AgCl-го электрода сравнения по току окисления тиохолина, образующегося в холинэстеразном гидролизе бутирилтиохолина:

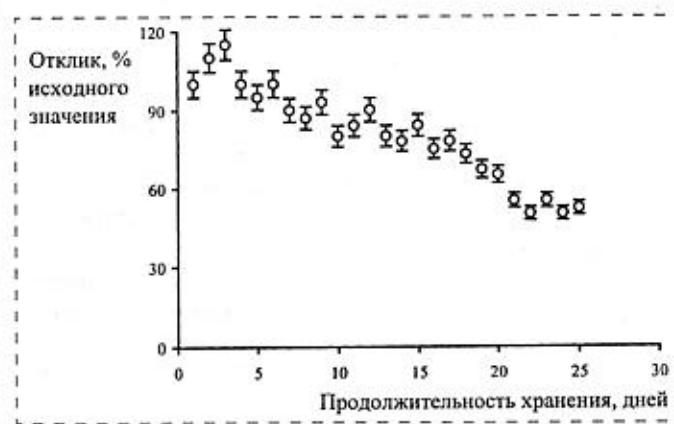


Все измерения проводили в свежеприготовленном фосфатном буферном растворе. В качестве модельных токсикантов использовали стандартные образцы метиокарба {3,5-диметил-4-метилтиофенил)-N-метилкарбамат}, альдикарба {2-метил-2-(метилтио)пропиональдегид-O-метилкарбамоилоксим}, кумафоса {O,O-диэтил-O-(3-хлор-4-метилкумаринил)тиофосфат}, хлорофоса {(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)диметилфосфат} и хлорпирифос-метила {O,O — диметил-O-(3,5,6-трихлоро-2-пиридил)тиофосфат}, (Riedel-de Haen, Германия). Для измерения содержания пестицида биосенсор выдерживали в течение 10 мин в растворе пестицида или в растительном экстракте, разбавленном в отношении 1:10 буферным раствором.

## Результаты и обсуждение

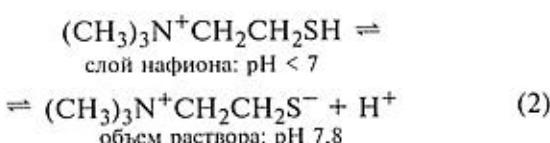
Мерой ингибирующего действия пестицида служит относительное снижение сигнала биосенсора после контакта с ингибитором, поэтому характеристики определения параметров ингибиторов зависят от точности измерения отклика и стабильности его при эксплуатации.

Разработанный нами биосенсор на основе печатных электродов отличается улучшенными операционными характеристиками по сравнению с характеристиками описанных в литературе аналогов [8–11]. Использование покровного слоя ионообменного материала (нафиона) предотвращает деградацию графитового слоя при сохранении высокой чувствительности сигнала к загрязняющим веществам антихолинэстеразного действия. В отсутствие нафиона биосенсор сохраняет постоянный сигнал в течение 2–3 дней, а модифицированный сенсор позволяет измерять отклик в течение месяца при хранении в буферном растворе при нормальной температуре и до 8 месяцев — при хранении в сухих условиях при 4 °C (см. рисунок). Кроме того, добавки нафиона снижают рабочий потенциал окисления тиохолина с +810 мВ (металлические и стеклоуглеродные электроды) до +(250±410) мВ. Это повышает селективность измерения, особенно если в пробе находятся электроактивные вещества. Вероятно, подобное действие нафиона обусловлено его участием в электростатическом накоплении заряженного продукта на поверхности сенсора. В щелочной среде тиохолин ионизирован и является формально электронейтральным, однако на поверхности электрода он образуется вместе с эквивалентным количеством масляной кислоты, которая в тех же условиях ионизирована практически полностью. Ранее нами было показано, что при холинэстеразном гидролизе может наблюдаться локальное закисление ферментсодержащего слоя на одну единицу pH и более при сохранении постоянства pH в объеме раствора



Изменение отклика биосенсора на добавление  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> бутирилтиохолина при хранении в рабочем буферном растворе при pH = 7,8

[12]. Поэтому в слое нафиона создается кислая среда, способствующая накоплению неионизированного тиохолина:



Оптимальные условия измерения сигнала достигаются при нанесении 2 мкл 0,05 %-ного водно-спиртового раствора нафиона с последующим высыпыванием при нормальной температуре. Увеличение концентрации полимера приводит к снижению величины отклика на 30 % при концентрации нафиона 0,5 % и на 70 % при концентрации нафиона 5,0 %. Также увеличивается время отклика. При больших концентрациях или аликвотах модификатора значительно возрастает разброс характеристик отклика в пределах одной серии.

Нафион сглаживает зависимость активности иммобилизованной холинэстеразы от pH и концентрации буферного раствора по сравнению с нативным ферментом. Измерения отклика можно проводить в диапазоне pH = 6,5–9,0 с максимумом сигнала при pH = 8,0. Природа буферного раствора практически не влияет на величину отклика: при pH = 8,0 ток окисления тиохолина практически одинаков в 0,001–0,05 моль/дм<sup>3</sup> фосфатном, боратном и трибуферном растворе. Чтобы нивелировать возможное влияние индифферентных электролитов, содержащихся в пробе, в буферный раствор добавляли 0,1 моль/дм<sup>3</sup> сульфата натрия.

Начало окисления тиохолина наблюдается при +210 мВ, однако в процессе эксплуатации биосенсора при данном потенциале на вольтамперограммах иногда возникает острый пик тока, относящийся, по-видимому, к окислению серебряной подложки вследствие нарушения целостности покровного слоя графита. Чтобы этот побочный процесс не влиял на точность измерения сигнала, в последующих экспериментах ток окисления тиохолина измеряли при потенциале + 410 мВ.

Характеристики отклика холинэстеразных биосенсоров на основе печатных электродов, модифицированных нафионом, на субстрат в оптимальных условиях его измерения приведены ниже.

Время отклика, мин . . . . .	3–5
Общая продолжительность измерения (с учетом отмыки и кондиционирования), мин . . .	10–12
Величина отклика, нА . . . . .	35
Диапазон определяемых концентраций бутирилтиохолина, моль/дм <sup>3</sup> . . . . .	5 · 10 <sup>-5</sup> –1,5 · 10 <sup>-4</sup>
Время жизни, неделя:	
• в сухих условиях, 4 °C . . . . .	>30
• в буферном растворе при нормальной температуре . . . . .	>3

Погрешность измерения сигнала в диапазоне концентраций бутирилтиохолина 2 · 10<sup>-4</sup>–

1 · 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> для шести биосенсоров одной серии, т. е. изготовленных с использованием электродов, располагавшихся на одной поливинилхлоридной пластине, составляет 6 %. Погрешность измерения сигнала с помощью одного и того же биосенсора для шести измерений в течение рабочего дня не превышает 3 %. При использовании электродов разных партий может наблюдаться достаточно большой разброс характеристик в связи с несовпадением площади электродов из-за неточности позиционирования шаблонов, используемых для нанесения отдельных слоев. Может также различаться пористость углеродного слоя при колебаниях температуры просушки готовых электродов. Лучшая воспроизводимость характеристик была получена для микрокристаллического графита Le Carbone Lorraine, отличающегося высокими чистотой и дисперсностью. Варьирование отклика на субстрат в пределах 30 % абсолютной величины отклика незначительно влияет на показатель ингибирования — в тех же условиях погрешность измерения концентрации ингибитора с помощью биосенсоров различных партий не превышает 15 %.

Для оценки чувствительности биосенсора к пестицидам антихолинэстеразного действия нами получены градуировочные зависимости модельных водных растворов пестицидов (табл. 1). Фосфорорганические пестициды (хлорпирифос-метил, кумофос) первоначально окисляли до кислородных аналогов в десятиминутном электролизе по методике, разработанной авторами [13]. Это повышает антихолинэстеразное действие пестицидов в 1000 и более раз. Градуировочные зависимости линеаризуются в координатах  $I$ , % —  $C_I$ , где  $I$  — относительное снижение тока окисления (степень ингибирования), а  $C_I$  — концентрация пестицида в анализируемом растворе. При  $I > 65\pm70$  % увеличение ингибирующего действия замедляется, что, возможно, связано с диффузионным торможением переноса реагентов.

Для определения остаточных количеств пестицидов в растительном материале и почвах нами было также изучено влияние органических растворителей — экстрагентов — на отклик биосенсора. Как оказалось, в концентрации до 10 % органические растворители не оказывают заметного влияния на ток окисления тиохолина. Дальнейшее увеличение концентрации этанола и ацетона снижают активность иммобилизованной холинэстеразы вплоть до полного подавления ее активности при содержании более 30 объемных %. Напротив, ацетонитрил при содержании до 15–20 % оказывает активирующее действие, увеличивая активность и нативной, и иммобилизованной холинэстеразы. В соответствии с этим для разработки методики определения остаточного содержания пестицидов в почвах и растительной продукции в дальнейшем нами применялся только ацетонитрил.

Таблица 1

Определение фосфорорганических и карbamинатных пестицидов в модельных водных растворах (инкубирование 10 мин)

Пестицид	$I, \% = a + b(C_1, \text{мкмоль/дм}^3)$			Предел обнаружения, мкмоль/дм <sup>3</sup>	Диапазон определяемого содержания, мкмоль/дм <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>		
Кумафос	-3 ± 1	295 ± 5	0,998	0,04	0,08—0,25
Хлорпирифос-метил	1,3 ± 1,1	5,2 ± 0,2	0,993	1,0	2,0—14,5
Хлорофос	-96 ± 14	219 ± 26	0,979	0,35	0,4—0,8
Метиокарб	-24 ± 12	64,5 ± 7,0	0,956	0,2	0,8—2,0
Альдикарб	2 ± 1	33 ± 3	0,987	1,0	2,5—25

Примечание. *a*, *b*, *r* — параметры градуировочной зависимости.

Для экспресс-оценки загрязнения растительного материала нами предложена следующая методика: 1 г зерна ячменя, сорго, пшеницы, риса мололи с помощью дезинтегратора MPW-5 (Польша), заливают 2 мл ацетонитрила, тщательно взбалтывают, давали отстояться в течение 10 мин, еще раз взбалтывают и сразу после этого отбирали аликвоту 100 мкл. Ее разбавляют до 1 мл рабочим буферным раствором и далее определяли ингибирующее действие разбавленного экстракта, как описано выше.

При отсутствии в зерне пестицидов антихолинэстеразного действия разбавленные ацетонитрильные экстракты оказывают незначительное (10—15 %) активирование иммобилизованной холинэстеразы. Если ввести в экстракт известное количество пестицида, наблюдается закономерное снижение отклика, причем действие ацетонитрила и токсиканта складывается аддитивно. В результате получается единая градуировочная зависимость, описывающая при малых концентрациях пестицида снижение активирующего действия экстрагента, а при больших — ингибирование отклика. Аналитические характеристики определения остаточных количеств пестицидов приведены в табл. 2.

Иногда на следующий день после первого контакта биосенсора с растительным экстрактом происходит скачкообразное и необратимое снижение отклика на субстрат, возможно, вследствие оседания на поверхности биосенсора мелкодисперсных частиц, захватываемых при декантации, либо частичного гидролиза крахмалсодержащих частиц непосредственно в порах.

Как показали сравнительные хроматографические измерения, упрощенная процедура экстракции достаточно эффективна для определения фосфорорганических пестицидов: в течение 10—15 мин из растительного образца извлекается около 80 % введенных количеств пестицидов. С увеличением продолжительности экстракции до 1 ч степень экстракции достигает 90—95 %. Примерно 10—15 % хлорпирифоса и кумафоса не извлекается ацетонитрилом даже при двухчасовой экстракции. Повидимому, эта часть пестицидов разлагается или включается в состав белково-липидных комплекс-

сов. Для хлорофоса максимальная степень экстракции не превышает 60 %, а на хроматограммах обнаруживается четыре пика продуктов разложения. Максимум накопления одного из них, по-видимому дихлорфоса, отвечает наибольшей ингибирующей способности экстракта. Градуировочная зависимость хлорофоса имеет аномально высокий наклон и достаточно узкий интервал линейности. Обращает внимание, что даже при высоких концентрациях хлорофоса ингибирование сигнала биосенсора не превышало 80 %, по-видимому, вследствие спонтанной реактивации фермента.

Достигнутые пределы обнаружения в 1,3—3,0 раза выше полученных для модельных водных растворов пестицидов, вероятно, вследствие увеличения суммарной погрешности измерения сигнала и вклада экстракции. В случае кумафоса, хлорофоса и (с некоторой натяжкой) хлорпирифос-метила

Таблица 2

Определение остаточных количеств пестицидов в растительном материале и почве с помощью холинэстеразного биосенсора на основе печатного электрода модифицированного нафлоном

Пестицид	Зерно	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемого содержания, мг/кг
Кумафос	Рис	0,12	0,15—0,30
	Ячмень	0,07	0,20—0,40
	Пшеница	0,08	0,20—0,40
	Сорго	0,10	0,20—0,55
	Почва	0,10	0,20—0,45
Хлорпирифос-метил	Рис	5	6—10
	Ячмень	4	5—12
	Почва	5	6—10
Хлорофос	Рис	2	4—8
	Ячмень	3	4—8
	Пшеница	3	4—9
	Почва	4	4—10
Метиокарб	Рис	7	15—45
	Ячмень	8	12—20
Альдикарб	Рис	4	5—55
	Ячмень	5	10—75

достигнутая чувствительность достаточна для прямого определения загрязнителей на уровне максимально допустимых уровней без дополнительного концентрирования экстракта.

Что касается карбаминатных пестицидов, степень экстракции метиокарба и альдикарба по данным хроматографии составляет всего 15–20 %. По-видимому, это связано с достаточно быстрым гидролизом данных пестицидов при обработке зерна и экстракта. В подтверждение этого было показано, что пределы обнаружения карбаминатов выше достигнутых для водных растворов почти в 10 раз, чувствительность ниже в 4 раза, а абсолютные значения степени ингибиравания, соответствующие одинаковой номинальной концентрации пестицида в экстракте и модельном водном растворе, снижаются почти в 6 раз.

Дополнительное увеличение чувствительности определения остаточных количеств пестицидов может быть связано с упариванием экстракта по аналогии с принятой пробоподготовкой в хроматографической методике измерения. Однако при повышенной температуре (50–60 °C) происходит частичный гидролиз и полимеризация ацетонитрила, образуется вязкий, плохо растворимый в воде остаток, практически не оказывающий ингибирующего действия на нативную и иммобилизованную холинэстеразу. Концентрирование растворителя под вакуумом, равно как и очистка концентрата экстракта колоночной препаративной хроматографией, лишает биосенсор основных преимуществ перед хроматографическим анализом — экспрессности определения, простоты пробоподготовки и возможности применения в полевых условиях.

Определение пестицидов в почве проводили по той же методике. Для чистых образцов дерново-подзолистой почвы экстракты не показывали ни ингибирующего, ни активирующего эффекта. При внесении в почву известных количеств фосфорорганических пестицидов ингибирующее действие экстрактов с учетом разбавления соответствует градиуровочным зависимостям, полученным для водных растворов пестицидов. Это свидетельствует о том, что компоненты матрицы, в первую очередь подвижные формы тяжелых металлов, не оказывают влияния на взаимодействие пестицида и фермента. Карбаминатные пестициды практически не извлекаются из почв при 10 мин экстракции ацетонитрилом, так что данная методика не позволяет определять их присутствие в почвах.

## Заключение

Использование ферментативных методов анализа в контроле загрязнения окружающей среды имеет два ограничения: однократность применения дорогостоящего препарата и неустойчивость сигнала. Разработанный "одноразовый" биосенсор

является примером того, как можно снять указанные ограничения, сделав контроль остаточных количеств пестицидов дешевым и надежным. Технология струйной печати позволяет получать дешевые и надежные в работе электроды, отличающиеся хорошей воспроизводимостью основных параметров. Дополнительное покрытие нафиона, использование щадящего метода кросс-сшивки парами глутарового альдегида позволили получить ферментный слой, сочетающий высокую стабильность сигнала при хранении и достаточно высокую чувствительность к пестицидам. В результате себестоимость измерения по предварительной оценке составила около 20 руб., что делает разработанный биосенсор вполне конкурентоспособным по сравнению с более точным, но и более дорогим хроматографическим прибором. Предлагаемые методики упрощенной экстракции, электрохимического окисления тионовых пестицидов обеспечивают возможность полного проведения анализа на базе стандартной гидрохимической лаборатории, а также по месту пробоотбора на базе мобильной лаборатории. При этом хранение биосенсоров, подготовка к работе и проведение собственно измерения не требуют от персонала специальных знаний в области биохимии и могут быть освоены в кратчайшее время.

## Список литературы

1. Золотов Ю. А. Химический анализ без лаборатории: тест-методы // Вестник РАН. 1997. Т. 67. № 6. С. 508–513.
2. Кулис Ю. Ю. Аналитические системы на основе иммобилизованных ферментов. Вильнюс: Мокслас. 1981. 200 с.
3. Dennison M. J., Turner A. P. F. Biosensors for environmental monitoring // Biotechnology Advances. 1995. V. 13. P. 1–12.
4. Rogers K. R. Biosensors for environmental applications // Biosensors Bioelectronics. 1995. V. 10. N 6–7. P. 533–542.
5. Оксенгендлер Г. И. Яды и противоядия. Л.: Химия, 1982. 182 с.
6. Голиков С. И., Розенгард В. И. Холинэстеразы и антихолинэстеразные вещества. Л.: Наука, 1964. 382 с.
7. Бреесткин А. П., Кузнецова Л. П., Моралев С. Н., Розенгард Е. В., Эштейн Л. М. Холинэстеразы наземных животных и гидробионтов. Владивосток: ТИНРО, 1997. 466 с.
8. Martorell D., Cespedes F., Martinez-Fabregas E., Alegret S. Amperometric determination of pesticides using a biosensor based on a polishable graphiteepoxy biocomposite // Analytica Chimica Acta. 1994. V. 290. N 3. P. 343–348.
9. La Rosa C., Pariente F., Hernandez L., Lorenzo E. Determination of organophosphorus and carbamic pesticides with an acetylcholinesterase amperometric biosensor using 4-aminophenyl acetate as substrate // Analytica Chim. Acta 1994. V. 295. P. 273–282.
10. Stoycheva M. Electrocatalysis with an acetylcholinesterase immobilized graphite electrode // Electroanalysis. 1995. V. 7. N 7. P. 660–665.
11. Trojanowicz M., Hitchman M. L. Determination of pesticides using electrochemical biosensors // Trends in Analytical Chemistry. 1996. V. 15. N 1. P. 38–45.
12. Евтугин Г. А., Стойкова Е. Е., Искандеров Р. Р., Никольская Е. Б., Будников Г. К. Электрохимическая пробоподготовка в ферментативном определении ингибиторов холинэстеразы // Журн. аналит. хим. 1997. Т. 52. № 1. С. 6–10.
13. Ivanov A. N., Evtugyn G. A., Gyuresanyi R. E., Toth K., Budnikov H. С. Comparative investigation of electrochemical cholinesterase biosensors for pesticide determination // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 404. N 1. P. 55–65.

УДК 621.797

С. И. Рембеза<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
 Т. В. Свистова<sup>1</sup>, канд. техн. наук,  
 Е. С. Рембеза<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук,  
 О. И. Борсякова<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический  
университет,

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет

## СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{SnO}_2$ ДЛЯ ДАТЧИКОВ ГАЗОВ\*

Тонкие пленки  $\text{SnO}_2$  (1–5 мкм), полученные магнетронным напылением, исследовались рентгеновским методом и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) для определения фазового состава и среднего размера зерна. Из измерений Холл-эффекта и электросопротивления в широком интервале температур 20–400 °C установлен механизм токопереноса в пленках. Обсуждается модель газовой чувствительности  $\text{SnO}_2$ .

### Введение

Твердотельные датчики газов на основе тонких пленок металлооксидных полупроводников ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) перспективны для контроля токсичных и взрывоопасных газов в промышленных условиях и для экологического мониторинга. Газовая чувствительность пленки определяется степенью изменения поверхностного сопротивления при взаимодействии с газом. При использовании поликристаллических структур газовая чувствительность зависит от соотношения размеров зерен и толщины слоя пространственного заряда на их поверхности: чем меньше размер зерен поликристаллической пленки, тем выше ее газовая чувствительность. Цель работы — разработка технологических режимов изготовления пленок  $\text{SnO}_2$  с нанокристаллическими размерами зерен, исследование их свойств и газовой чувствительности к парам этанола, оценка вклада состояний  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  во взаимодействие с молекулами этанола в интервале температур 200–400 °C.

### Образцы и методика эксперимента

Тонкие пленки (1–5 мкм)  $\text{SnO}_2$  изготавливались методом высокочастотного реактивного магнетронного напыления на постоянном токе в промышленной установке ВУП-4. Магнетронное распыление оловянной мишени (99,98 % чистоты) осуществлялось в атмосфере аргона и кислорода (до 75 %) без дополнительного подогрева подложек. Для стабилизации электрических параметров

пленок оловянную мишень легировали вставками сурьмы диаметром 4 мм. Фазовый состав пленок контролировался рентгенодифракционным методом, размер зерен определялся с помощью электронного микроскопа, электрические параметры пленок измерялись на основе эффекта Холла методом Ван дер Пау в интервале температур 20–400 °C.

Все изготовленные пленки имеют электронный тип проводимости и содержат в основном фазу  $\text{SnO}_2$  и 3 % сурьмы (по данным качественного анализа).

Так как пленки напылялись без дополнительного подогрева подложек, то для использования пленок в рабочем интервале температур датчиков (200–400 °C) требуется дополнительная термическая стабилизация. Были исследованы три способа термообработки в атмосфере воздуха:

- изотермический отжиг в печи;
- импульсный лазерный отжиг;
- импульсный отжиг светом ксеноновых ламп.

Изотермический отжиг на воздухе при температуре 500 °C в течение 4 ч и более дает поликристаллическую структуру пленки с средним размером зерна  $D = 10\text{--}20$  нм. Импульсный отжиг с помощью лазера "Квант-12" приводит к размерам зерен  $D = 6\text{--}8$  нм. Близкий к лазерному отжигу результат получается при импульсном световом отжиге на установке УОЛП.1.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

По результатам рентгеновской дифракции на термообработанных пленках наблюдаются только пики тетрагональной фазы диоксида олова ( $a = 0,4760$  нм,  $c = 0,3178$  нм) с решеткой типа рутила. Не обнаружено присутствие отдельной фазы, связанной с сурьмой, что может означать образование твердого раствора замещения или внедрения сурьмы в решетку  $\text{SnO}_2$ .

Микроструктура пленок  $\text{SnO}_2$  исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Полученные результаты согласуются

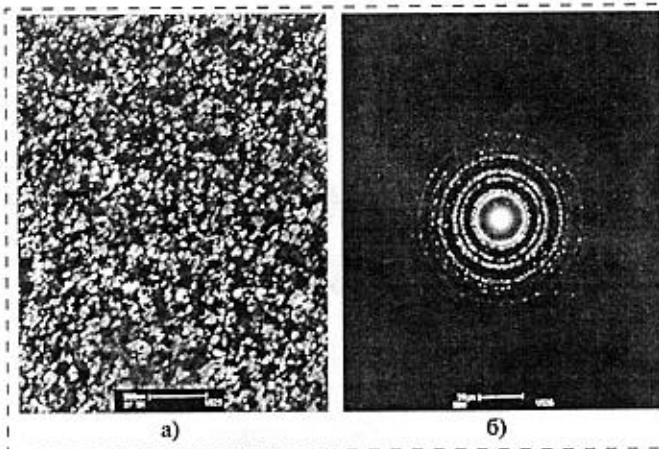


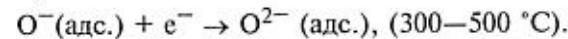
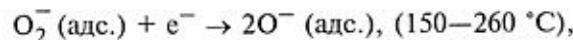
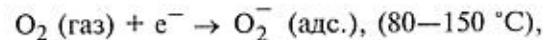
Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки  $\text{SnO}_2$ :  
 а — микроструктура пленки  $\text{SnO}_2$  ( $\times 30000$ ); б — электронная дифракция пленки  $\text{SnO}_2$

с данными рентгеновского анализа. Заметна большая неоднородность в размерах и форме зерен, а также образование их агломератов. На рис. 1, *a* приведено темнопольное изображение пленки. Кристаллы, близкие к Брегговской ориентации, характеризуются более ярким контрастом. Межплоскостные расстояния определялись по измерениям диаметра первых семи дифракционных колец (рис. 1, *b*) и соответствовали структуре рутила, как и по данным рентгеновской дифракции. На темнопольном изображении определялись и усреднялись размеры более чем 100 кристаллитов по большой и малой осям эллипсоида. Средний размер зерен лежит в пределах 10–20 нм. К сожалению, трудно было учесть очень мелкие (менее 3 нм) зерна.

Результаты количественного микроанализа показали, что среднее содержание сурьмы в пленке составляет 3 ат. %. Пленки  $\text{SnO}_2$  с такой концентрацией сурьмы характеризуются хорошей электропроводностью, стабильностью и высокой газовой чувствительностью. Содержание сурьмы в центре пленки примерно в 1,5 раза выше, чем на периферии, возможно, из-за отсутствия вращения держателя образца при выращивании пленки.

При исследовании температурных зависимостей поверхностного сопротивления пленок диоксида олова (рис. 2) обнаружено, что температурная зависимость электрического сопротивления пленок диоксида олова включает две составляющие. Первая составляющая — это полупроводниковый характер зависимости до температур 150–200 °C, обусловленный ионизацией мелких примесных донорных уровней и характеризующийся экспоненциальным уменьшением электрического сопротивления. Вторая составляющая — это зависимость в интервале температур 200–400 °C, обусловленная адсорбцией кислорода из воздуха кислородными вакансиями пленки и характеризующаяся возрастанием электрического сопротивления. Известно, что диоксид олова — широкозонный полупроводник, его *n*-тип проводимости обусловлен присутствием в объеме кислородных вакан-

ций, которые играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода [1, 2]. В зависимости от температуры на поверхности пленки диоксида олова может находиться адсорбированный кислород в форме ионов  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Переход от одной формы к другой различается температурой и видом реакции:



Хемосорбированный на поверхности диоксида олова кислород захватывает электроны с донорных уровней, индуцируя истощение поверхностных уровней по сравнению с объемными состояниями, тем самым увеличивая электрическое сопротивление пленок. Таким образом, температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок диоксида олова обусловлена двумя конкурирующими процессами.

Измерения концентрации и подвижности свободных носителей тока в термообработанных пленках, выполненные на воздухе в интервале температур 20–400 °C, приведены на рис. 3. Из рис. 3 (кривая 1) следует, что в указанном интервале температур концентрация электронов уменьшается с ростом температуры в пределах  $\sim 2 \cdot 10^{18} \div 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Подвижность свободных носителей заряда (рис. 3, кривая 2), в свою очередь, несколько увеличивается от 70 до 150  $\text{cm}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 130 °C и далее до 400 °C практически не меняется.

Характер температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда может быть обусловлен процессами взаимодействия вакансий кислорода в пленке диоксида олова с молекулами кислорода в воздухе [1], приводящими к уменьшению концентрации электронов.

Исследовалась газовая чувствительность отожженных пленок диоксида олова карам этилового

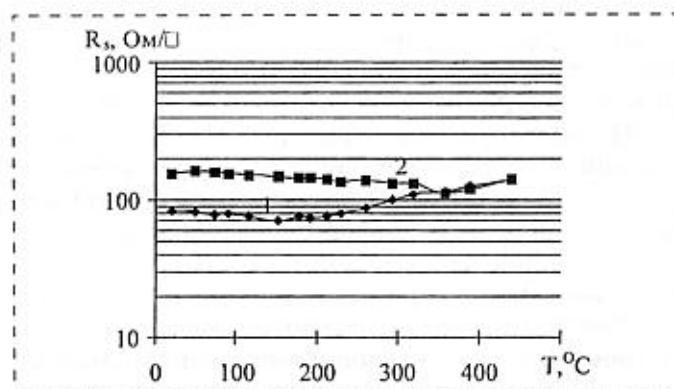


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностного сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$ :  
1 — при нагреве; 2 — при охлаждении

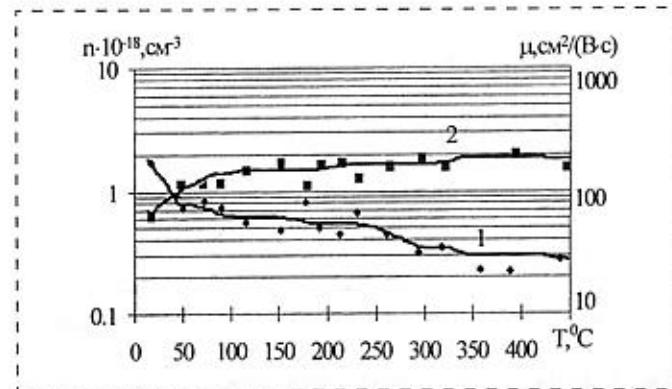


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации (1) и подвижности (2) свободных носителей заряда в пленках  $\text{SnO}_2$

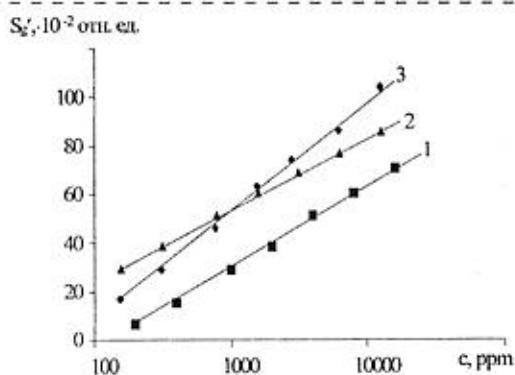


Рис. 4. Статические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова:

1 — пары этанола,  $T_{\text{плен}} = 330^{\circ}\text{C}$ ; 2 — пары ацетона,  $T_{\text{плен}} = 360^{\circ}\text{C}$ ; 3 — пары изопропилового спирта,  $T_{\text{плен}} = 400^{\circ}\text{C}$

спирта, ацетона, изопропилового спирта. Определены рабочие температуры, при которых чувствительность к парам исследуемого вещества максимальна:  $330^{\circ}\text{C}$  для этанола,  $360^{\circ}\text{C}$  для ацетона и  $400^{\circ}\text{C}$  для изопропилового спирта. Статические характеристики исследованы при соответствующих рабочих температурах в интервале концентраций  $100$ — $20000$  ppm (рис. 4). Полученные пленки диоксида олова обладают хорошей чувствительностью при обнаружении паров этанола, ацетона, пропанола в воздухе в широком диапазоне концентраций, что дает возможность использовать их в качестве датчиков газов.

Динамические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова (рис. 5) определяют время установления равновесия в системе при изменении газовой среды, которое в смесях ацетон — воздух, этанол — воздух, пропанол — воздух составляет 5—10 мин. После удаления плен-

ки из исследуемой смеси сопротивление на воздухе восстанавливается в течение 2—3 мин.

Результаты измерений электрических параметров пленок  $\text{SnO}_2$  и экспериментальные данные о среднем размере зерна поликристалла позволяют судить о применимости одной из существующих моделей электропроводности для исследованных нами пленок. Электронно-микроскопическое изображение зернистой структуры пленок показывает, что имеется достаточно большое число зерен, спекшихся друг с другом. В этом случае носители заряда будут протекать по проводящей цепочке, не преодолевая потенциальных барьеров между зернами. Однако при наличии отдельных зерен или при контактировании отдельных цепочек для протекания тока необходимо преодолевать потенциальные барьеры между зернами, высота которых зависит от степени искривления зон вблизи поверхности зерна. В любом случае область свободного перемещения носителя заряда будет модулироваться дебаевской длиной экранирования, и это влияние будет тем меньше, чем меньше дебаевское экранирование  $L$  по сравнению с радиусом (или диаметром  $D$ ) зерна. В соответствии с [3] могут реализоваться три основные модели электропроводности:

- влияние межзеренных потенциальных барьеров ( $L \ll 0,5D$ );
- модель "узкого горла" ( $L \leq 0,5D$ );
- модель ультрамалых частиц ( $L > 0,5D$ ).

Для оценки дебаевской длины  $L = [\epsilon \epsilon_0 \times kT/(e^2 n)]^{1/2}$  воспользуемся значениями  $\epsilon = 13,5$  для  $\text{SnO}_2$  [4] и температурной зависимостью концентрации носителей заряда, полученной из наших измерений. При этом размер зерна  $D = 10$  нм удовлетворяет условию "узкого горла": от нормальной температуры ( $L = 3,35$  нм) до  $100^{\circ}\text{C}$  ( $L \approx 7$  нм). При более высоких температурах, в том числе при температурах максимальной чувствительности пленок ( $330$  и  $360^{\circ}\text{C}$ ), соблюдается условие ультрамалых частиц. Таким образом, можно считать, что основным механизмом протекания тока в исследованных нами пленках  $\text{SnO}_2$  являются модели "узкого горла" и ультрамалых частиц, обеспечивающие достаточно высокую газовую чувствительность поликристаллических слоев диоксида олова.

Наиболее распространенное представление о механизме взаимодействия газов с поверхностью пленки диоксида олова заключается в следующем:

- диоксид олова — широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $3,5$  эВ, его  $n$ -тип проводимости в чистом виде обусловлен присутствием в объеме кислородных вакансий [2];
- поверхностные кислородные вакансии диоксида олова играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода. Кислород, хемосорбированный на поверхности  $\text{SnO}_2$ , захватывает электроны с донорных уровней, индуцируя ис-

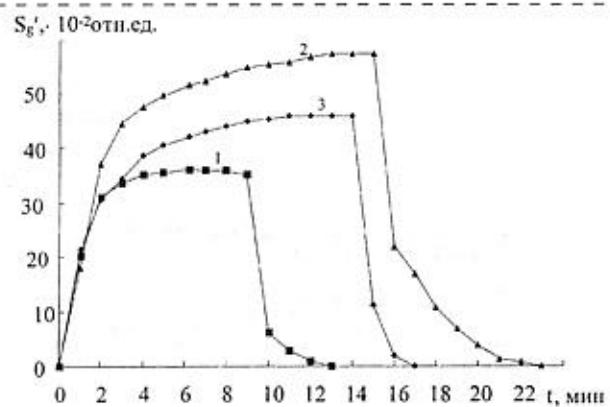


Рис. 5. Динамические характеристики газовой чувствительности пленок диоксида олова:

1 — пары этанола  $1970$  ppm,  $T_{\text{плен}} = 330^{\circ}\text{C}$ ; 2 — пары ацетона  $1560$  ppm,  $T_{\text{плен}} = 360^{\circ}\text{C}$ ; 3 — пары изопропилового спирта  $1535$  ppm,  $T_{\text{плен}} = 400^{\circ}\text{C}$

- тощение поверхностных уровней по сравнению с объемными состояниями;
- при помещении  $\text{SnO}_2$  в атмосферу исследуемого газа происходит взаимодействие последнего с адсорбированным кислородом. Действие газа заключается в уменьшении концентрации хемосорбированного кислорода, далее происходит эмиссия электронов, приводящая к увеличению проводимости.

Как отмечалось выше, в зависимости от температуры на поверхности пленки диоксида олова может находиться адсорбированный кислород в форме ионов  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ . В интервале рабочих температур газовых датчиков 200–500 °C хемосорбированный кислород существует в форме  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ . С увеличением температуры окружающей среды изменяется вклад в процессы взаимодействия с газами ионов  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ .

Н. Барзан [1] рассмотрел упрощенную модель взаимодействия разных форм заряженного кислорода с молекулами газа и установил характер зависимости концентрации свободных носителей заряда  $n$ , их подвижности  $\mu$  и электропроводности  $\sigma$  от концентрации  $c$  исследуемого газа.

В соответствии с моделью, предложенной в работе [1], при постоянной температуре зависимость электрических параметров пленки от концентрации газов  $c$  может быть представлена соотношениями:  $n \sim c^m/(p+1)$ ,  $\mu \sim c^m/(p+1)$ ,  $\sigma \sim c^{2m}/(p+1)$ , где  $n$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  — концентрация электронов, их подвижность и электропроводность пленки соответственно, а параметры  $m$  и  $p$  зависят от вида взаимодействующих ионов кислорода. Таким образом, когда газ взаимодействует с хемосорбированным кислородом в форме  $\text{O}^-$ :  $n \approx c^{1/2}$ ,  $\mu \approx c^{1/2}$ ,  $\sigma \approx c^1$ ; если же кислород имеет форму  $\text{O}^{2-}$ , то  $n \approx c^{1/3}$ ,  $\mu \approx c^{1/3}$ ,  $\sigma \approx c^{2/3}$ . Это означает, что из характера зависимостей электрических параметров от концентрации газа при постоянной температуре можно оценить роль раз-

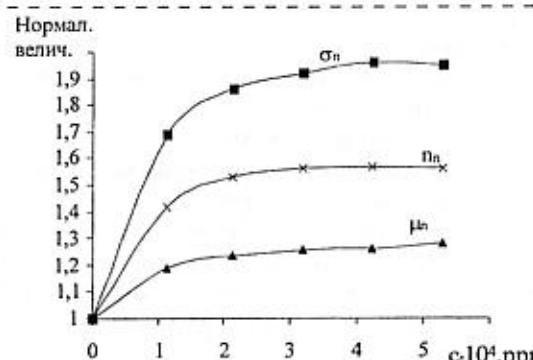


Рис. 7. Нормализованные зависимости электрических параметров пленок диоксида олова от концентрации этанола в воздухе, измеренные при температуре 360 °C

личных ионов кислорода в процессах взаимодействия с исследуемым газом.

Экспериментально исследовано изменение  $n$ ,  $\mu$  и  $\sigma$  пленок  $\text{SnO}_2$  в парах этанола в интервале концентраций  $(1-5)10^4$  ppm и при температурах 200, 260 и 360 °C.

На рис. 6 и 7 приведены нормализованные зависимости проводимости  $\sigma_n = \sigma/\sigma_0$ , концентрации  $n_n = n/n_0$  и подвижности  $\mu_n = \mu/\mu_0$  свободных носителей заряда в пленках диоксида олова от концентрации этанола в воздухе, измеренные при различных температурах. Индекс "0" соответствует параметру, измеренному в чистом воздухе; отсутствие индекса соответствует параметру, измеренному в анализируемом газе.

Как следует из экспериментальных данных, характер изменения электрических параметров от концентрации этанола при температуре 200 и 260 °C показывает, что проводимость пленки растет линейно с ростом концентрации этанола и основную роль в газовом отклике играют ионы  $\text{O}^-$ , а при температуре 360 °C для этанола зависимость проводимости от концентрации газа становится нелинейной ( $\sim c^{2/3}$ ), что соответствует взаимодействию газа с ионами кислорода в состоянии  $\text{O}^{2-}$ .

### Заключение

Таким образом, установлены режимы и условия воспроизводимого изготовления методом магнетронного напыления пленок  $\text{SnO}_2$ , легированных сурьмой. Выбраны режимы термообработки для стабилизации электрических параметров пленки. Исследованы структура пленки, ее электрические параметры, что позволило рассмотреть в качестве наиболее вероятных механизмов протекания тока модели "узкого горла" и сверхмалых частиц. Зависимость электропроводности от концентрации газа меняется от линейной до нелинейной при повышении температуры, что может быть обусловлено изменением зарядовых состояний хемосорбированных ионов кислорода от  $\text{O}^-$  до  $\text{O}^{2-}$ .

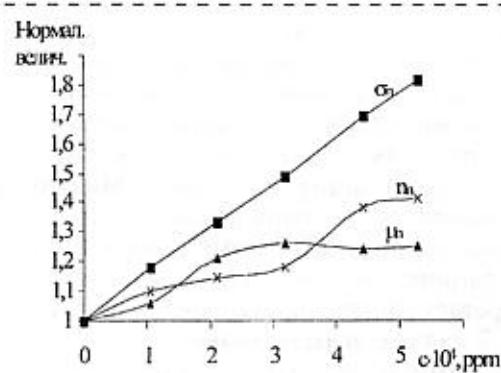


Рис. 6. Нормализованные зависимости электрических параметров пленок диоксида олова от концентрации этанола в воздухе, измеренные при температуре 260 °C

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с предположениями модели, а именно, поверхностные кислородные вакансины являются центрами хемосорбции для атмосферного кислорода. Контролируемые газы взаимодействуют с хемосорбируемым кислородом в различных зарядовых состояниях в зависимости от температуры, до которой нагрета пленка. Пленки обладают газовой чувствительностью, вполне приемлемой для их использования в качестве активного элемента в твердотельных датчиках газов.

#### Список литературы

1. Barsan N. Conduction models in gas sensing  $\text{SnO}_2$  layers: grain size effect and ambient atmosphere influence // Sensor and Actuators. 1994. Vol. B. N 17. P. 214–246.
2. Sanson S., Fostar C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 4618–4621.
3. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous  $\text{SnO}_2$  – based elements // Sensor and Actuators. 1991. Vol. B. N 3. P. 147–155.
4. Ogava H., Nishikawa M., Abe A. Hall measurement studies and electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53 (6). P. 4448–4456.

## ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 53.087.92

К. А. Алексеев, канд. техн. наук,  
Пензенский государственный университет

### МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ ДАТЧИКОВ ПЕРЕМЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ С ПОЗИЦИЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ ЧАСТНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

*Рассматривается способ спектрального анализа, ориентированный на обработку сигналов датчиков, а также способ идентификации частных динамических характеристик датчиков.*

#### Постановка задачи

Стремительное усложнение и совершенствование ракетно-космической техники, ее исключительно высокая насыщенность техническими системами, системами диагностики и информационно-измерительными комплексами, значительное расширение взаимосвязей и взаимодействий комплектующей аппаратуры как между собой, так и с наземными центрами управления — все это подразумевает увеличение числа объектов измерения, контроля и управления в различных системах. Решение и реализация задач в этой области требует создания широкой номенклатуры датчиков механических величин, обладающих высокими метрологическими и эксплуатационными характеристиками.

Разнообразие дестабилизирующих факторов (перепады температуры, вибрационные нагрузки, акустические шумы, линейные ускорения, механические и гидравлические удары, агрессивность

сред и т. п.) и уровни их взаимного влияния не имеют аналогов в других отраслях промышленности, таких как, например, авиационная, судостроительная, машиностроительная: основные дестабилизирующие воздействия на изделиях ракетно-космической техники в 3–5 раз превышают соответствующие значения на изделиях других отраслей [1, 2].

Разработка и совершенствование датчиков, предназначенных для измерения переменных давлений в системах ракетно-космической техники, а также проведение их испытаний представляют собой одну из сложнейших проблем создания парка датчиковой аппаратуры ракетно-космического назначения. Специфика условий эксплуатации, а также предельное ужесточение технических требований, предъявляемых к аппаратуре ракетно-космического назначения, привели к полному пересмотру традиционных подходов к конструированию и технологии изготовления датчиков и, как результат, к практически полной (до 90 %) замене существующего парка аппаратуры принципиально новыми датчиками [3]. Между тем, резкое увеличение стоимости вновь разрабатываемых образцов датчиков в условиях сокращения финансирования космических программ выдвинуло требования к снижению числа и сроков проведения сложных и дорогостоящих испытаний. Можно сказать, что проблема извлечения наибольшего количества информации о характеристиках образцов датчиков при ограничении затрат на проведение испытаний приобретает в настоящее время особую значимость. В связи с этим оказываются совершенно естественными поиск и разработка новых методов идентификации характеристик датчиков, а также оптимальных методик организации процедуры их испытания и метрологической аттестации в целом.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с предположениями модели, а именно, поверхностные кислородные вакансины являются центрами хемосорбции для атмосферного кислорода. Контролируемые газы взаимодействуют с хемосорбируемым кислородом в различных зарядовых состояниях в зависимости от температуры, до которой нагрета пленка. Пленки обладают газовой чувствительностью, вполне приемлемой для их использования в качестве активного элемента в твердотельных датчиках газов.

#### Список литературы

1. Barsan N. Conduction models in gas sensing  $\text{SnO}_2$  layers: grain size effect and ambient atmosphere influence // Sensor and Actuators. 1994. Vol. B. N 17. P. 214–246.
2. Sanson S., Fostar C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 4618–4621.
3. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous  $\text{SnO}_2$  – based elements // Sensor and Actuators. 1991. Vol. B. N 3. P. 147–155.
4. Ogava H., Nishikawa M., Abe A. Hall measurement studies and electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53 (6). P. 4448–4456.

## ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 53.087.92

К. А. Алексеев, канд. техн. наук,  
Пензенский государственный университет

### МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ ДАТЧИКОВ ПЕРЕМЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ С ПОЗИЦИЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИХ ЧАСТНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

*Рассматривается способ спектрального анализа, ориентированный на обработку сигналов датчиков, а также способ идентификации частных динамических характеристик датчиков.*

#### Постановка задачи

Стремительное усложнение и совершенствование ракетно-космической техники, ее исключительно высокая насыщенность техническими системами, системами диагностики и информационно-измерительными комплексами, значительное расширение взаимосвязей и взаимодействий комплектующей аппаратуры как между собой, так и с наземными центрами управления — все это подразумевает увеличение числа объектов измерения, контроля и управления в различных системах. Решение и реализация задач в этой области требует создания широкой номенклатуры датчиков механических величин, обладающих высокими метрологическими и эксплуатационными характеристиками.

Разнообразие дестабилизирующих факторов (перепады температуры, вибрационные нагрузки, акустические шумы, линейные ускорения, механические и гидравлические удары, агрессивность

сред и т. п.) и уровни их взаимного влияния не имеют аналогов в других отраслях промышленности, таких как, например, авиационная, судостроительная, машиностроительная: основные дестабилизирующие воздействия на изделиях ракетно-космической техники в 3–5 раз превышают соответствующие значения на изделиях других отраслей [1, 2].

Разработка и совершенствование датчиков, предназначенных для измерения переменных давлений в системах ракетно-космической техники, а также проведение их испытаний представляют собой одну из сложнейших проблем создания парка датчиковой аппаратуры ракетно-космического назначения. Специфика условий эксплуатации, а также предельное ужесточение технических требований, предъявляемых к аппаратуре ракетно-космического назначения, привели к полному пересмотру традиционных подходов к конструированию и технологии изготовления датчиков и, как результат, к практически полной (до 90 %) замене существующего парка аппаратуры принципиально новыми датчиками [3]. Между тем, резкое увеличение стоимости вновь разрабатываемых образцов датчиков в условиях сокращения финансирования космических программ выдвинуло требования к снижению числа и сроков проведения сложных и дорогостоящих испытаний. Можно сказать, что проблема извлечения наибольшего количества информации о характеристиках образцов датчиков при ограничении затрат на проведение испытаний приобретает в настоящее время особую значимость. В связи с этим оказываются совершенно естественными поиск и разработка новых методов идентификации характеристик датчиков, а также оптимальных методик организации процедуры их испытания и метрологической аттестации в целом.

## Спектральное оценивание откликов датчиков переменных давлений

Ранее [4, 5] был разработан способ идентификации полных динамических характеристик опытных образцов датчиков переменных давлений (ДПД) по их откликам, полученным в ходе активной импульсной идентификации. Между тем, для условий серийного производства ДПД наиболее выгодными с экономической точки зрения, на наш взгляд, оказались способы спектрального оценивания [6, 7].

Предположим, необходимо идентифицировать параметры авторегрессионной (АР) модели некоторой исходной последовательности данных  $x_0, x_1, \dots, x_{N-1}$ . Поскольку структуры уравнения линейного предсказания и уравнений Юла—Уокера для АР-процесса идентичны, т. е. существует жесткая связь между устройством предсказания и АР-моделью, поставим в соответствие процедуре предсказания некоторый линейный фильтр.

Легко показать, что фильтр предсказания (ФП) нулевого порядка тривиален, так как может быть определен единственным коэффициентом  $a_{p,k} = 1$ , где  $p = 0$  — порядок ФП,  $k = 0$  — номер коэффициента ФП. Для тривиального фильтра мощность ошибки предсказания, равная коэффициенту авторегрессии последовательности, вычисляемому при нулевом временном сдвиге, определяется формулой

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} |x_k|^2.$$

При обработке исходной последовательности данных фильтром предсказания первого порядка мощность ошибки предсказания  $\sigma_1^2$  может быть вычислена на основании критерия минимизации средней мощности прямого и обратного предсказания, т. е.

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N-1} |e_{1,k}|^2 + \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N-1} |b_{1,k}|^2 \right),$$

где  $e_{1,k}, b_{1,k}$  — соответственно ошибки прямого и обратного предсказания. Причем ошибка прямого предсказания, осуществляемого с использованием ФП первого порядка, рассчитывается по формуле

$$e_{1,k} = x_{k+1} + a_{1,1} x_k,$$

тогда как ошибка обратного предсказания того же ФП выражается уравнением вида

$$b_{1,k} = x_k + \bar{a}_{1,1} x_{k+1}.$$

Здесь  $a_{1,1}$  — весовой коэффициент ФП, вычисляемый по формуле

$$a_{1,1} = -2 \frac{\sum_{k=1}^{N-1} x_k x_{k+1}}{\sum_{k=1}^{N-1} |x_k|^2 + \sum_{k=1}^{N-1} |x_{k+1}|^2}.$$

В общем случае для построения устройства предсказания порядка  $p$ , моделирующего АР-последовательность данных, также необходимо минимизировать среднее значение мощностей ошибок прямого и обратного предсказаний:

$$\sigma_p^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_{k=p}^{N-1} |e_{p,k}|^2 + \frac{1}{N} \sum_{k=p}^{N-1} |b_{p,k}|^2 \right). \quad (1)$$

Определим  $e_{p,k}, b_{p,k}$  ФП  $p$ -го порядка при  $k = \overline{p, N-1}$ .

Для оценивания прямого предсказания  $\tilde{x}_n$  отсчета  $x_n$  исследуемой последовательности данных воспользуемся одношаговым ФП, отклик которого определяется выражением

$$\tilde{x}_n = - \sum_{k=1}^p a_{p,k} x_{n-k}.$$

Для фильтра предсказания ошибок (ФПО) ошибка прямого предсказания определяется сверткой входной последовательности  $x_0, x_1, \dots, x_{N-1}$  и вектора коэффициентов фильтра  $a_{p,k}^e, k = \overline{0, p}$ , по формуле

$$e_{p,n} = \sum_{k=0}^p a_{p,k}^e x_{n-k},$$

где  $a_{p,0}^e = 1, n = \overline{0, N+p-1}$ . Отметим, данное выражение справедливо при условии, что  $x_n = 0$  для всех  $n < 0$  и  $n > N-1$ .

Оценка обратного предсказания  $\tilde{x}_n$  отсчета  $x_n$  данных может быть найдена с помощью фильтра обратного предсказания, отклик которого описывается формулой

$$\tilde{x}_k = - \sum_{k=1}^p a_{p,k} x_{k+p}.$$

Аналогично устройству прямого предсказания ошибка ФПО обратного предсказания, воздействуя на входную последовательность данных, формирует на выходе сигнал, представляющий собой ошибку обратного предсказания  $b_{p,n}$ . Эта величина определяется сверткой входной последовательности данных и вектора коэффициентов фильтра  $a_{p,k}^b$ ,

$k = \overline{0, p}$ . Однако параметры обратного ФПО могут быть заменены коэффициентами  $a_{p, k}^e$  прямого ФПО путем инверсии их порядка, а также перехода к комплексно-сопряженным значениям. Таким образом,

$$b_{p, n} = \sum_{k=0}^p \bar{a}_{p, k} x_{n-p+k},$$

где  $n = \overline{p, N-1}$ ,  $a_{p, 0} = 1$ .

Для получения устойчивого АР-фильтра, полюсы которого должны располагаться внутри единичной окружности  $|z| = 1$ , потребуем, чтобы каждый весовой коэффициент  $a_{p, k}$  устройства предсказания удовлетворял следующей рекурсии Левинсона:

$$a_{p, k} = a_{p-1, k} + K_p \bar{a}_{p-1, p-k},$$

где  $k = \overline{1, p-1}$ , а  $K_p$  — коэффициент отражения, причем  $K_p = a_{p, p}$ .

Используя рекурсию, легко перейти к выражению для ошибки прямого предсказания:

$$e_{p, n} = e_{p-1, n} + K_p b_{p-1, n-1}, \quad (2)$$

где

$$b_{p, n} = x_{n-p} + \sum_{k=1}^p \bar{a}_{p, k} x_{n-p+k}. \quad (3)$$

Аналогичным образом можно получить рекурсивное выражение для ошибки обратного предсказания

$$b_{p, n} = b_{p-1, n-1} + \bar{K}_p e_{p-1, n}.$$

Подставляя теперь рекурсивные соотношения (2), (3) в выражение (1), получим функцию средней квадратической ошибки  $\sigma_p^2$  аргумента  $K_p$ . Приравнивая частную производную функции  $\sigma_p^2$  по параметру  $K_p$  к нулю

$$\frac{\partial \sigma_p^2}{\partial \operatorname{Re}(K_p)} + j \frac{\partial \sigma_p^2}{\partial \operatorname{Im}(K_p)} = 0$$

и решая результирующее уравнение относительно  $K_p$ , получим выражение для оценки коэффициента отражения:

$$K_p = -2 \frac{\sum_{k=p}^{N-1} \bar{b}_{p-1, k-1} e_{p-1, k}}{\sum_{k=p}^{N-1} |e_{p-1, k}|^2 + \sum_{k=p}^{N-1} |b_{p-1, k}|^2}.$$

Отметим, что данное выражение представляет собой гармоническое среднее ошибок линейного прямого и обратного предсказания или, другими

словами, нормированный коэффициент их корреляции. Нетрудно показать, что  $|K_p| \leq 1$  при любом  $p$ .

В заключение отметим, что процедура минимизации средней мощности ошибок предсказания (1) является весьма примечательной с нескольких точек зрения. Дело в том, что средняя мощность  $\sigma_p^2$  может быть использована также в основе процедуры определения порядка фильтра предсказания.

На основании полученных коэффициентов ФПО или параметров АР-модели достаточно просто построить авторегressiveный спектр исследуемого процесса:

$$S(f) = \frac{\Delta t \sigma_p^2}{\left| 1 + \sum_{k=1}^p a_{p, k} \exp(-j2\pi f k \Delta t) \right|^2}.$$

#### Оценивание частных динамических характеристик датчиков переменных давлений

Основной идеей метрологической аттестации серийно выпускаемых ДПД является проведение аттестационных испытаний в целях идентификации их частных динамических характеристик (ЧДХ).

Любая последовательность данных может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией Прони [10]

$$\tilde{x}_n = \sum_{k=1}^p A_k \exp((\beta_k + j2\pi f_k)(n-1)\Delta t + j\phi_k), \quad (4)$$

в которой  $A_k$ ,  $\beta_k$ ,  $f_k$ ,  $\phi_k$  представляют собой амплитуду, частоту собственных колебаний, степень успокоения и запаздывание колебательного звена второго, третьего или четвертого (иногда более высокого) порядков, конструктивно моделирующего датчик.

Отметим, что для моделирования вещественных процессов в модели Прони могут быть использованы комплексно-сопряженные пары  $\exp(j2\pi f_k i \Delta t + \phi_k)$  и  $\exp(-j(2\pi f_k i \Delta t + \phi_k))$ , трансформирующие функцию (4) к виду

$$\tilde{x}_n = 2 \sum_{k=1}^{p/2} A_k \exp(\beta_k(n-1)\Delta t) \times \cos(2\pi f_k(n-1)\Delta t + \phi_k).$$

Вводя обозначения

$$B_k = A_k \exp(j\phi_k), \\ Z_k = \exp((\beta_k + j2\pi f_k)\Delta t),$$

перепишем выражение (4) в виде

$$\tilde{x}_n = \sum_{k=1}^p B_k Z_k^{n-1}.$$

Умножая обе части данного выражения на коэффициенты  $a_m$  АР-модели и переходя от индекса  $n$  к  $n - m$  (при  $(n - m) = \overline{1, N}$ ), после суммирования  $p + 1$  произведений  $a_0 \bar{x}_n, \dots, a_{m-1} \bar{x}_{n-m+1}$  получим

$$\sum_{m=0}^p a_m \bar{x}_{n-m} = \sum_{k=0}^p B_k \sum_{m=0}^p a_m Z_k^{n-m-1}.$$

Представим, что  $Z_k^{n-m-1} = Z_k^{n-p} Z_k^{p-m-1}$ , и перепишем выражение в виде

$$\sum_{m=0}^p a_m \bar{x}_{n-m} = \sum_{k=0}^p B_k Z_k^{n-p} \sum_{m=0}^p a_m Z_k^{p-m-1} = 0. (5)$$

Поскольку сумма

$$\sum_{m=0}^p a_m Z_k^{p-m-1},$$

входящая в данное выражение, является эквивалентом характеристического полинома  $Z^p + a_{p-1} Z^{p-1} + \dots + K_p = 0$ , составленного на основании известных коэффициентов  $a_{p-k}$  ( $k = \overline{1, p-1}$ ) ФПО, можно утверждать, что при подстановке любого из его корней  $Z_k$  в выражение (5) оно обращается в тождество. Левая часть (5) при этом содержит выражение, определяющее при  $n = \overline{p+1, N}$  процесс, подобный процессу линейного прямого предсказания.

После отыскания корней  $Z_k$  характеристического полинома достаточно просто определить степень успокоения  $\beta_k$  и частоту собственных колебаний  $f_k$  ДПД. Воспользуемся для этого следующими выражениями:

$$\beta_k = \frac{\ln |Z_k|}{\Delta t},$$

$$f_k = \frac{1}{2\pi\Delta t} \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}(Z_k)}{\operatorname{Re}(Z_k)}.$$

Идентификация ЧДХ подразумевает также определение запаздывания ДПД. Для этого сведем выражение (5) к системе линейных уравнений относительно величин  $B_k$ , записанных с учетом известного набора корней характеристического полинома. Матричная форма данной системы имеет вид

$$ZB = X,$$

$$\text{где } Z = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ Z_1 & Z_2 & \dots & Z_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Z_1^{N-1} & Z_2^{N-1} & \dots & Z_p^{N-1} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_p \end{pmatrix},$$

$$X = \begin{pmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_{N-1} \end{pmatrix}.$$

Минимизируя сумму энергий ошибок по каждому элементу  $B_k$ , получим решение системы

$$B = [Z^H Z]^{-1} Z^H X.$$



Рис. 1

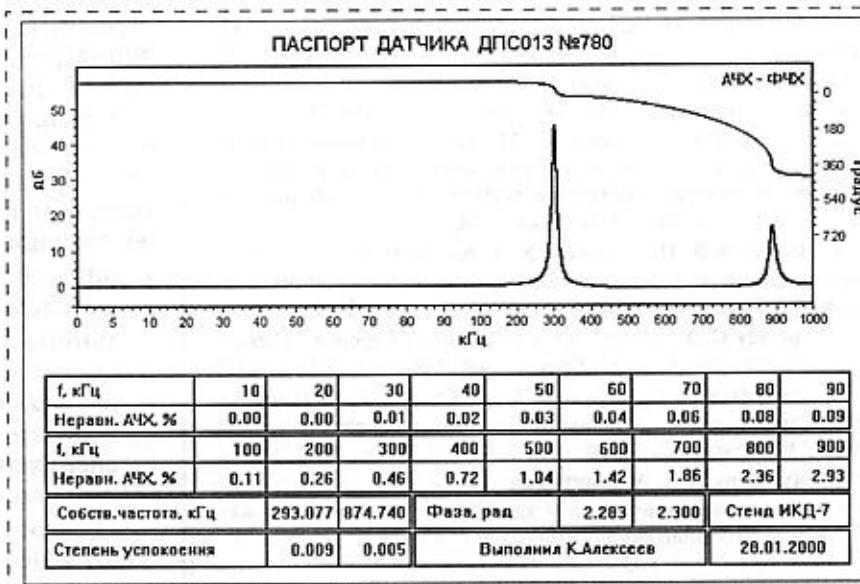


Рис. 2

Используя элементы  $B_k$  матрицы  $\mathbf{B}$ , определим запаздывание ДПД:

$$\varphi_k = \arctg \frac{\text{Im}(B_k)}{\text{Re}(B_k)}.$$

### Результаты эксперимента

Результатом разработки способа идентификации ЧДХ по откликам ДПД явилась методика метрологической аттестации ДПД, реализуемая на базе испытательного комплекса ИКД [8, 9] и предусматривающая особенности аттестации ДПД в условиях опытного, единичного и серийного производства. Образцы паспортов датчиков, составленных на основании данных испытания экземпляров датчиков ДПС008, ДПС013, показаны на рис. 1, 2.

Методика метрологической аттестации ДПД прошла апробацию и в настоящее время используется для идентификации характеристик пьезоэлектрических датчиков переменных давлений типов ДПС 008, ДПС 009, ДПС 010, ДПС 011, ДПС 013, Лх 611М, Лх 612М, Вт 309 и др., изготавливаемых на производственной базе Научно-исследовательского института физических измерений (г. Пенза).

### Список литературы

- Концев Ю. Н., Горин А. В. Датчиковая аппаратура для ракетно-космической техники // Радиотехника. 1995. № 10. С. 5–6.
- Мокров Е. А. О тенденциях развития датчиков специального назначения // Приборы и системы управления. 1990. № 10. С. 4–5.
- Бутов В. И., Забродина С. Д., Кузин В. Н. Пьезоэлектрические датчики быстропеременных давлений // Приборы и системы управления. 1990. № 10. С. 11–12.
- Осадчий Е. П., Алексеев К. А. Идентификация импульсных характеристик датчиков переменных давлений с использованием матриц двумерных нестационарных передаточных функций // Датчики и системы. 1999. № 6. С. 16–19.
- Алексеев К. А., Алексеева М. Б. Идентификация динамических характеристик датчиков в базисе функций Уолша // Информационно-измерительная техника: Межвуз. сб. науч. тр. Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2000. Вып. 25. С. 62–70.
- Иосифов В. П., Алексеев К. А. Алгоритм Берга в задачах спектрального оценивания коротких откликов датчиков // Приборы и системы управления. 1999. № 7. С. 32–35.
- Alexeev C. A. Spectral estimation of short responses of sensors measuring pressure // Systems Science. 1999. Vol. 25. N 3. P. 99–110.
- Багдатьев Е. Е., Ефимова А. А., Сапина Э. Б. Импульсная установка для идентификации датчиков переменных давлений // Измерительная техника. 1989. № 3. С. 18–19.
- Кузнецов Е. А. Автоматизированный комплекс для определения статико-динамических характеристик датчиков давления в широком диапазоне температур // Измерительная техника. 1993. № 6. С. 40–43.
- Марил-мл. С. Л. Цифровой спектральный анализ и его применения: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 584 с.

УДК 681.782.473

Э. А. Демьянов, канд. физ.-мат. наук,  
П. П. Добровольский, канд. физ.-мат. наук,  
П. В. Журавлев, канд. техн. наук,  
Л. К. Попов, канд. физ.-мат. наук,  
В. А. Моисеев, С. М. Чурилов, К. П. Шатунов,  
Конструкторско-технологический институт  
прикладной микроэлектроники СО РАН  
(г. Новосибирск)

## МНОГОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ШИРОКОУГОЛЬНЫЕ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ С ДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ

*Рассмотрены пути одновременного обеспечения возможности получения многоспектральной информации многоканальными широкопольными оптико-электронными датчиками высокого пространственного разрешения при использовании линейчатых и матричных фотоприемных устройств с ограниченным числом элементов. Описана схема построения двух вариантов двухспектрального многоканального оптико-электронного датчика.*

В настоящее время для одновременного исследования оптических свойств, пространственно-временных характеристик микро- и макрообъектов окружающего пространства интенсивное развитие получили многоспектральные методы обработки информации, формируемой многоспектральными оптико-электронными датчиками [1].

Для реализации указанных методов в датчиках используются оптико-электронные системы, построенные по принципу сканирующих спектрорадиометров, спектральных приборов на основе матричных фотоприемных устройств (ФПУ) и т. д. [2].

Однако при решении комплексных задач одновременного определения координат движущихся объектов с их идентификацией по спектроэнергетическим признакам необходимо иметь датчики, обладающие противоречивыми характеристиками:

- широким полем обзора ( $50\text{--}60^\circ$ );
- высоким пространственным разрешением (1–2');
- минимальными массогабаритными характеристиками;
- возможностью формирования изображения в двух и более далеко отстоящих друг от друга спектральных областях (например, 0,2–0,3; 3–5; 8–14 мкм).

Прямое решение таких комплексных задач приводит к необходимости поиска новых схем и конструкций датчиков, обеспечивающих построение и анализ двух- и трехспектральных изображений

Используя элементы  $B_k$  матрицы  $\mathbf{B}$ , определим запаздывание ДПД:

$$\varphi_k = \arctg \frac{\text{Im}(B_k)}{\text{Re}(B_k)}.$$

### Результаты эксперимента

Результатом разработки способа идентификации ЧДХ по откликам ДПД явилась методика метрологической аттестации ДПД, реализуемая на базе испытательного комплекса ИКД [8, 9] и предусматривающая особенности аттестации ДПД в условиях опытного, единичного и серийного производства. Образцы паспортов датчиков, составленных на основании данных испытания экземпляров датчиков ДПС008, ДПС013, показаны на рис. 1, 2.

Методика метрологической аттестации ДПД прошла апробацию и в настоящее время используется для идентификации характеристик пьезоэлектрических датчиков переменных давлений типов ДПС 008, ДПС 009, ДПС 010, ДПС 011, ДПС 013, Лх 611М, Лх 612М, Вт 309 и др., изготавливаемых на производственной базе Научно-исследовательского института физических измерений (г. Пенза).

### Список литературы

- Концев Ю. Н., Горин А. В. Датчиковая аппаратура для ракетно-космической техники // Радиотехника. 1995. № 10. С. 5–6.
- Мокров Е. А. О тенденциях развития датчиков специального назначения // Приборы и системы управления. 1990. № 10. С. 4–5.
- Бутов В. И., Забродина С. Д., Кузин В. Н. Пьезоэлектрические датчики быстропеременных давлений // Приборы и системы управления. 1990. № 10. С. 11–12.
- Осадчий Е. П., Алексеев К. А. Идентификация импульсных характеристик датчиков переменных давлений с использованием матриц двумерных нестационарных передаточных функций // Датчики и системы. 1999. № 6. С. 16–19.
- Алексеев К. А., Алексеева М. Б. Идентификация динамических характеристик датчиков в базисе функций Уолша // Информационно-измерительная техника: Межвуз. сб. науч. тр. Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2000. Вып. 25. С. 62–70.
- Иосифов В. П., Алексеев К. А. Алгоритм Берга в задачах спектрального оценивания коротких откликов датчиков // Приборы и системы управления. 1999. № 7. С. 32–35.
- Alexeev C. A. Spectral estimation of short responses of sensors measuring pressure // Systems Science. 1999. Vol. 25. N 3. P. 99–110.
- Багдатьев Е. Е., Ефимова А. А., Сапина Э. Б. Импульсная установка для идентификации датчиков переменных давлений // Измерительная техника. 1989. № 3. С. 18–19.
- Кузнецов Е. А. Автоматизированный комплекс для определения статико-динамических характеристик датчиков давления в широком диапазоне температур // Измерительная техника. 1993. № 6. С. 40–43.
- Марил-мл. С. Л. Цифровой спектральный анализ и его применения: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 584 с.

УДК 681.782.473

Э. А. Демьянов, канд. физ.-мат. наук,  
П. П. Добровольский, канд. физ.-мат. наук,  
П. В. Журавлев, канд. техн. наук,  
Л. К. Попов, канд. физ.-мат. наук,  
В. А. Моисеев, С. М. Чурилов, К. П. Шатунов,  
Конструкторско-технологический институт  
прикладной микроэлектроники СО РАН  
(г. Новосибирск)

## МНОГОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ШИРОКОУГОЛЬНЫЕ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ С ДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ

*Рассмотрены пути одновременного обеспечения возможности получения многоспектральной информации многоканальными широкопольными оптико-электронными датчиками высокого пространственного разрешения при использовании линейчатых и матричных фотоприемных устройств с ограниченным числом элементов. Описана схема построения двух вариантов двухспектрального многоканального оптико-электронного датчика.*

В настоящее время для одновременного исследования оптических свойств, пространственно-временных характеристик микро- и макрообъектов окружающего пространства интенсивное развитие получили многоспектральные методы обработки информации, формируемой многоспектральными оптико-электронными датчиками [1].

Для реализации указанных методов в датчиках используются оптико-электронные системы, построенные по принципу сканирующих спектрорадиометров, спектральных приборов на основе матричных фотоприемных устройств (ФПУ) и т. д. [2].

Однако при решении комплексных задач одновременного определения координат движущихся объектов с их идентификацией по спектроэнергетическим признакам необходимо иметь датчики, обладающие противоречивыми характеристиками:

- широким полем обзора ( $50\text{--}60^\circ$ );
- высоким пространственным разрешением (1–2');
- минимальными массогабаритными характеристиками;
- возможностью формирования изображения в двух и более далеко отстоящих друг от друга спектральных областях (например, 0,2–0,3; 3–5; 8–14 мкм).

Прямое решение таких комплексных задач приводит к необходимости поиска новых схем и конструкций датчиков, обеспечивающих построение и анализ двух- и трехспектральных изображений

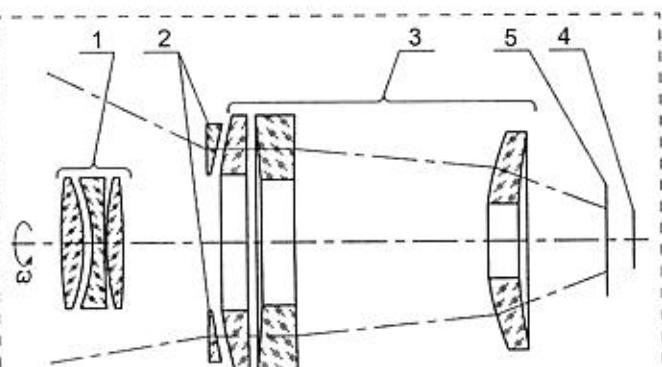


Рис. 1. Оптическая схема датчика с динамическим способом формирования поля изображения:

1 — объектив центрального канала; 2 — оптические клинья; 3 — объектив периферийного канала; 4 — плоскость изображения центрального канала; 5 — плоскость изображения периферийного канала

размерностью до  $3600 \times 3600$  пространственных элементов, поскольку использование широко распространенных для этих целей датчиков приводит к значительному усложнению их конструкции.

Перспективным способом решения задачи идентификации и точного определения координат движущихся объектов является использование оптико-электронных датчиков с динамическим способом формирования поля изображения.

Оптическая схема одного из вариантов датчика приведена на рис. 1. Она состоит из двух соосных каналов: центрального и периферийного. Центральный канал построен на основе объектива 1, который строит изображение объектов исследования в плоскости 4. Периферийный канал имеет более сложную схему. Он включает в себя восемь клиньев 2, различающихся углами при вершине, объектив 3 с отверстием для прохождения пучков лучей центрального канала и плоскость изображения 5. Схема расположения клиньев показана на рис. 2, а вид поля изображения обоих каналов — на рис. 3.

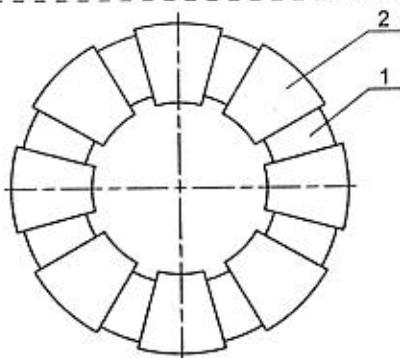


Рис. 2. Схема расположения клиньев периферийного канала:  
1 — передняя линза объектива периферийного канала; 2 — оптические клинья

Узлы клиньев 2 (рис. 2) подобраны так, что пучки лучей, прошедшие через каждый клин, строят изображение в прилежащих друг к другу зонах 1—4 (рис. 3.). Если с плоскостями изображения 4 и 5 (см. рис. 1) совместить линейчатое фотоприемное устройство (ЛФПУ) с восемью фотоприемными линейками, совмещенными с изображениями в зонах периферийного канала, и двумя фотоприемными линейками, совмещенными с изображением центрального канала, и вращать его синхронно с оптической системой датчика вокруг оптической оси, то за один оборот вращения можно записать два кадра его поля изображения. Если для записи информации в каждой зоне периферийного канала и в центральном канале использовать фотоприемные линейки, работающие в различных спектральных диапазонах, то это позволит реализовать двухспектральный, многоканальный оптико-электронный датчик. Применение фотоприемных линеек, каждая из которых обладает спектральной чувствительностью в неперекрывающейся области спектра, дает возможность создать высокоинформационный многозональный, многоканальный оптико-электронный датчик, который особенно эффективен для движущихся объектов.

Возможен вариант построения датчика с использованием в центральном канале одно- или двухспектрального матричного фотоприемного устройства. В этом случае запись его информации выполняется или без вращения, или с использованием высокоскоростных микропроцессорных устройств компенсации вращения изображения.

Применение оптической системы, построенной по схеме "объектив в объективе" с клиньями, позволяет создать датчик с различным независимым пространственным разрешением в зонах периферийного и центрального каналов.

Изложенный выше динамический способ формирования поля изображения реализован нами в двух вариантах исполнения спектральных многоканальных датчиков. Периферийный канал в обо-

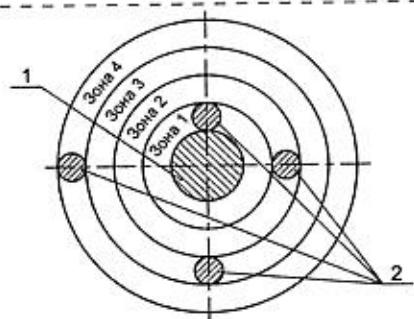


Рис. 3. Вид поля изображения:  
1 — поле изображения центрального канала; 2 — поле изображения периферийного канала

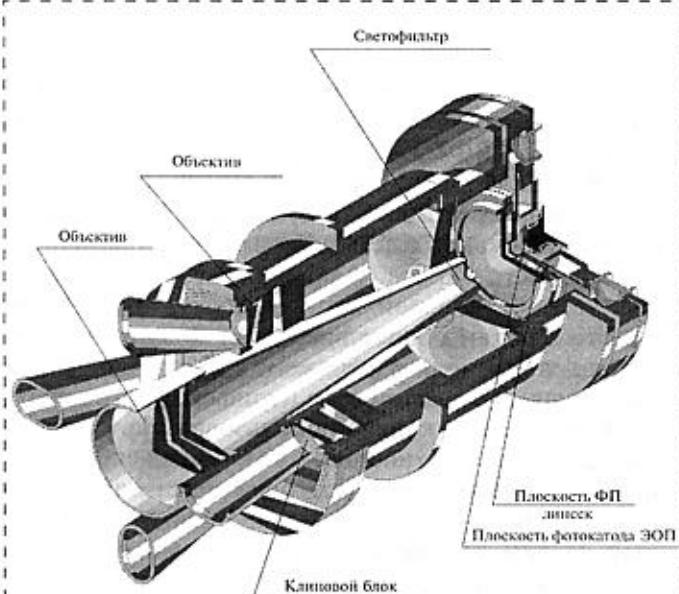


Рис. 4. Вариант исполнения двухспектрального датчика с УФ ЭОП в центральном канале

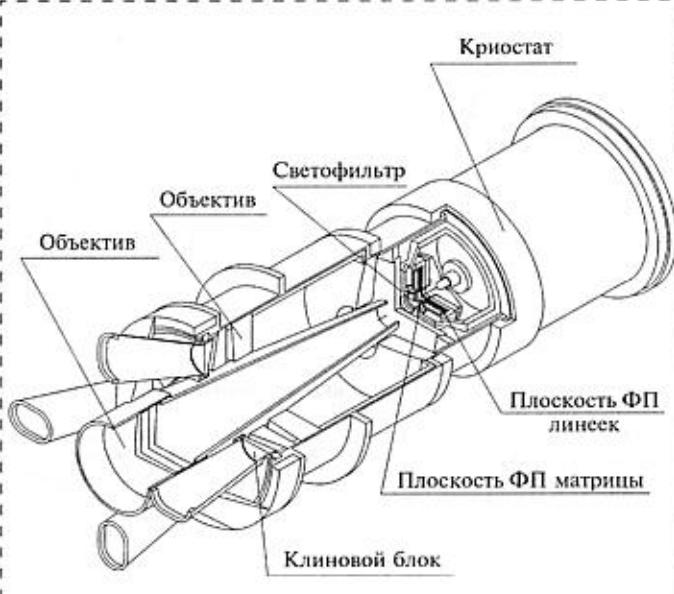


Рис. 5. Вариант исполнения двухспектрального датчика с ИК матрицей в центральном канале

их вариантах исполнения работает в спектральном диапазоне 2,8–3,1 мкм, центральный канал первого варианта — в диапазоне 0,25–0,4 мкм, а второго — 3–5 мкм.

ФПУ в первом варианте исполнения построено на основе четырех фотоприемных линеек размерностью  $2 \times 128$  элементов в периферийном канале и высокочувствительного телевизионного блока, включающего в себя электронно-оптический преобразователь ультрафиолетового диапазона спектра (УФ ЭОП), микропроекционную систему и ПЗС-камеру в центральном канале (рис. 4).

Во втором варианте исполнения ФПУ для периферийного канала построено на основе четырех фотоприемных линеек размерностью  $2 \times 256$ , а в центральном канале установлена фотоприемная матрица размерностью  $256 \times 256$  элементов (рис. 5). Оптическая система периферийного канала имеет четыре клина, разбивающих поле изображения на четыре примыкающие друг к другу зоны с угловыми размерами соответственно:  $0-7,5^\circ$ ;  $7,5-15^\circ$ ;  $15-22,5^\circ$ ;  $22,5-30^\circ$ . Это обеспечивает при вращении формирование поля изображения с угловым размером  $60^\circ$  и пространственным разрешением  $2'$ .

Для повышения точности определения координат и информативности в первой зоне ( $0-7,5^\circ$ ) она перекрывается центральным каналом с угловым размером поля изображения  $1,5^\circ$  и пространственным разрешением  $20''$ . Таким образом, в центральной области изображения с угловым размером  $1,5^\circ$  обеспечивается высокое пространственное разрешение и имеется возможность применения двухспектрального метода обработки информации.

В периферийном канале в зависимости от решаемой задачи, быстродействия применяемой микропроцессорной техники, ЛФПУ и алгоритмов обработки информации имеется возможность варьирования пространственным разрешением датчика путем варьирования скорости его вращения (угловой скорости сканирования).

#### Список литературы

- Гейхман И. Л., Волков В. Г. Основы улучшения видимости в сложных условиях. М.: ООО "НедраБизнесцентр", 1999.
- Госсорт Ж. Инфракрасная термография: Основы, техника, применение. М.: Мир, 1988.

УДК 621.397.6:004.3.02.021

А. В. Буданцев, А. В. Гусаченко, П. В. Журавлев, канд. техн. наук, Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники СО РАН (г. Новосибирск)

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СПОСОБА КОМПЕНСАЦИИ ВРАЩЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В БОРТОВЫХ ТЕЛЕВИЗИОННЫХ СИСТЕМАХ

*Рассматривается возможность построения быстродействующего электронного устройства поворота телевизионного изображения на заданный угол. Приводится алгоритм вычисления координат элементов преобразованного изображения, адаптированный к аппаратной реализации за счет снижения вычислительной сложности. Описан пример бортового устройства компенсации вращения телевизионного изображения.*

Устройства компенсации вращения изображения используются в бортовых телевизионных системах сопровождения целей, а также могут применяться в составе оптико-электронных датчиков с динамическим способом формирования поля изображения [1].

Бортовые системы могут быть построены как на основе оптико-механического способа компенсации вращения изображения, так и на основе оптико-электронного.

Основные отечественные разработки систем, находящихся в настоящее время в эксплуатации, базируются на оптико-механическом способе, тогда как современный уровень развития электронной техники позволяет создавать электронные устройства аналогичного назначения.

Основными недостатками механических устройств являются сложность, неудовлетворительные масштабаритные показатели и низкие возможности унификации. Достоинством же механического способа является возможность достижения высокого качества изображения. Оптико-электронный способ компенсации вращения изображения может быть реализован в двух модификациях: на основе электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) [2] и фотоприемных ПЗС-матриц.

Основные недостатки устройств на основе передающих ЭЛТ — хрупкость приборов, высокие питающие напряжения и, как следствие, низкая надежность. Устройства с использованием ПЗС-матриц не содержат перечисленных выше недостатков, однако качество изображения, получаемого после преобразования, несколько хуже, чем при первых двух способах из-за дискретизации обрабатываемого изображения.

Ниже рассматривается концепция построения телевизионного модуля компенсации вращения изображения на основе ПЗС-матриц, которая предполагает получение устройства меньшей сложности, чем при использовании оптико-механического метода, с высоким быстродействием за счет быстрого аппаратного вычисления координат элементов изображения при достаточном его качестве.

Изображение, подлежащее преобразованию, представляется как совокупность векторов с началом в центре растра и окончанием в точке с координатами, соответствующими его элементу (пикслю). Для поворота растра используется алгоритм поворота вектора [3].

Обозначим кадр исходного изображения  $M$ , а кадр преобразованного —  $M'$ . Соответственно,

элемент исходного изображения —  $M_{x,y}$  с координатами  $(x, y)$  в исходном изображении, а элемент преобразованного —  $M'_{x',y'}$  с координатами  $(x', y')$  в преобразованном изображении. Вычисление координат из перспективы исходного изображения означает преобразование  $M_{x,y} \rightarrow M'_{x',y'}$ , а из перспективы преобразованного —  $M'_{x',y'} \rightarrow M_{x,y}$ .

Уравнение преобразования координат в векторной форме имеет вид

$$\mathbf{M}' = \mathbf{U}\mathbf{M},$$

где  $\mathbf{M}'$  — столбец преобразованных координат пикселя;  $\mathbf{U}$  — матрица поворота;  $\mathbf{M}$  — столбец исходных координат пикселя. Матрица поворота имеет вид

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix},$$

где  $\alpha$  — угол поворота. После преобразования этого уравнения в координатный вид и перемещения начала координат в центр растра получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} x' = (x - x_0)\cos\alpha + \\ + (y - y_0)\sin\alpha; \\ y' = -(x - x_0)\sin\alpha + \\ + (y - y_0)\cos\alpha. \end{cases} \quad (1)$$

Прямое использование алгоритма для преобразования координат одного пикселя вызывает необходимость выполнения четырех операций умножения, аппаратная реализация которых потребует большого объема технических средств. Очевидно, что процесс вычисления координат пикселей можно свести к рекуррентному виду, минимизировав тем самым число необходимых операций умножения, поскольку в процессе преобразования координат пикселей значение угла не изменяется, и, следовательно, они в

процессе преобразования получают постоянное приращение как по абсциссе, так и по ординате.

В течение преобразования строки раstra в исходном изображении изменяется только абсцисса, поэтому для нахождения приращения координат пикселей достаточно продифференцировать столбец преобразованных координат пикселей по абсциссе в исходном изображении. Получаем столбец приращений:

$$\begin{cases} \Delta x = \cos\alpha; \\ \Delta y = -\sin\alpha. \end{cases} \quad (2)$$

Начальные координаты строк раstra вычисляются аналогично. При этом абсцисса начала строки в исходном растре не изменяется, а изменяется лишь ордината. Аналогично дифференцированием системы уравнений (1) по ординате в исходном изображении находятся приращения координат для начальных точек строк раstra:

$$\begin{cases} \Delta x_{0s} = \cos\alpha; \\ \Delta y_{0s} = \sin\alpha. \end{cases} \quad (3)$$

Начальные координаты преобразованного раstra вычисляются согласно системе (1). Следует заметить, что при преобразовании из перспективы исходного изображения знак угла изменяется на противоположный.

Функциональная схема вычислительного устройства, соответствующего приведенной модели, показана на рис. 1. Начальные координаты выходного раstra ( $x_{0s}, y_{0s}$ ) вычисляются в начале выдачи кадра, например, при помощи быстродействующего процессора цифровой обработки сигналов (ЦОС) или специализированного вычислительного устройства.

Достоинство данного подхода состоит в том, что он допускает распараллеливание процесса преобразования, а также преобразование координат как из перспективы исходного, так и преобразованного изображений.

Возможны два варианта вычисления координат элементов преобразованного изображения — как из перспективы исходного, так и

из перспективы преобразованного. Так же возможны два варианта построения ПЗС-матрицы — с прогрессивным разложением изображения и с чересстрочным. Получаем четыре варианта преобразования координат элементов изображения, из которых необходимо выбрать оптимальный.

Выбор оптимального варианта вычисления координат элементов преобразованного изображения целесообразно осуществить на основе результатов математического моделирования.

Исходные изображения для моделирования показаны на рис. 2 (см. четвертую сторону обложки). Сверху показано изображение, близкое к реальному, а снизу — малоформатное тестовое, на котором хорошо видны дефекты, вносимые преобразованием. На рис. 3 (см. четвертую сторону обложки) показан результат моделирования процесса преобразования из перспективы исходного изображения. На приведенном рисунке видна сетчатая помеха, возникающая при округлении действительных координат до целых при формировании выходного раstra. Простейшим способом коррекции выходного изображения может быть дублирование записываемого пикселя по вертикали с наложением. При этом пропущенные элементы строки будут заполнены значениями из предыдущей. Результат преобразования из перспективы исходного изображения с использованием коррекции дублированием записываемого пикселя по вертикали показан на рис. 4 (см. четвертую сторону обложки). Однако при чересстрочном разложении исходного изображения и последовательном преобразовании полей этот способ коррекции даст значительное ухудшение качества изображения, что проявится в двоении контуров по вертикали из-за переноса элементов между полями. Результат такого преоб-

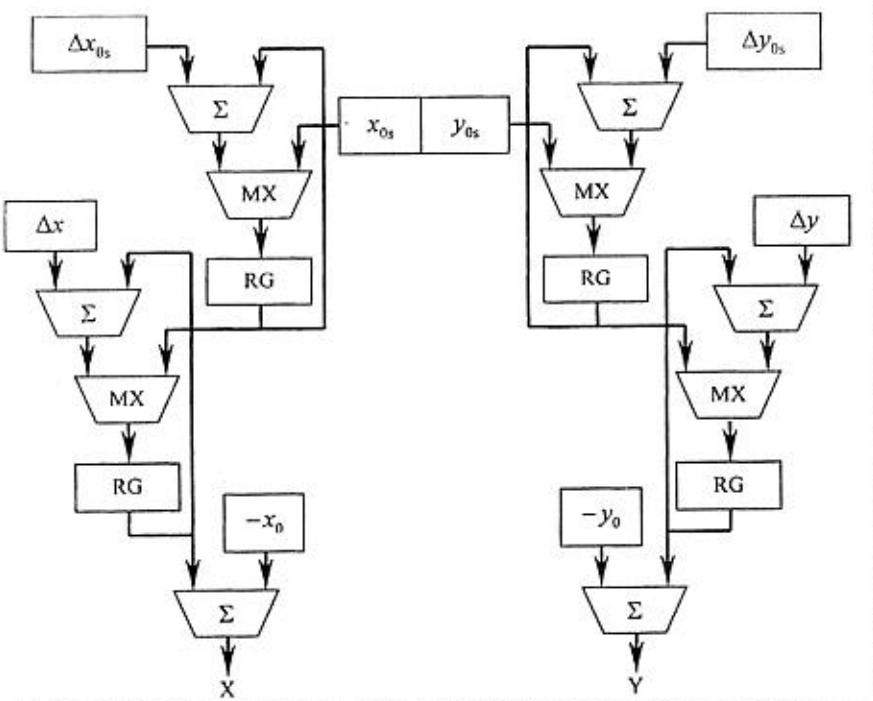


Рис. 1. Функциональная схема устройства вычисления координат

разования показан на рис. 5 (см. четвертую сторону обложки). Для того чтобы избежать такого эффекта при чересстрочном разложении исходного изображения, необходимо преобразовать считанный кадр целиком, т. е. буферировать нечетное поле, и начинать преобразование только после начала поступления первой строки четного. При вычислении координат пикселей из перспективы преобразованного изображения оно будет иметь тот же вид, что и на рис. 4, однако никакой коррекции проводить при этом не нужно. При повышенных требованиях к качеству воспроизведения контуров можно применить интерполяцию раstra исходного изображения, как описано, например, в [4], что, однако, потребует значительного объема вычислений. Вычисление из перспективы преобразованного изображения при чересстрочном разложении исходного без буферирования полей дает результат, аналогичный показанному на рис. 5.

Рассмотрим возможность реализации этого подхода на примере бортового устройства компенсации вращения изображения. Бортовая ЭВМ вычисляет необходимый угол поворота раstra, который передается в устройство компенсации вращения изображения. Для обеспечения требуемого значения динамической погрешности по углу задержка между кадрами исходного и преобразованного изображений должна составлять не более длительности поля стандартного телевизионного сигнала, которая равна 20 мс. На выходе модуля должен быть стандартный композитный сигнал телевизионного вещания с чересстрочным разложением изображения и частотой полей 50 Гц (частота кадров 25 Гц). Формат раstra преобразованного изображения — 768 × 576 элементов (288 активных строк в поле).

При вращении прямоугольного (квадратного) раstra информативная область будет иметь форму круга, центр которого расположен в центре раstra, а диаметр равен его меньшей стороне. Если требуется получить растр без неинформативных областей размерностью  $a \times b$ , то требуется считывать изображение с ПЗС-матрицы, размерность которой равна диаметру окружности, описанной около контура целевого раstra. Требуемая размерность ФПУ вычисляется по формуле

$$R = \sqrt{a^2 + b^2},$$

где  $a$  и  $b$  — размерность раstra преобразованного изображения;  $R$  — требуемая размерность раstra исходного изображения. Для обеспечения требований при условии компенсации незаполненных участков целевого изображения число элементов ПЗС-матрицы должно быть не менее 960 как по вертикали, так и по горизонтали (рис. 6). Поскольку при проектировании возникнет необходимость компенсации несоосности оптической системы и ПЗС-матрицы, желательно, чтобы формат матрицы был несколько большим. Для выполнения условий быстродействия необходимо считывать изображение с матри-

ци со скоростью не менее 50 кадров в секунду, поэтому изображение из матрицы желательно считывать по двум (или более) каналам. Мировые производители выпускают приборы, удовлетворяющие изложенным требованиям. Это, например, двухсекционный прибор FTT1010-M производства фирмы *Philips Semiconductors*, имеющий формат  $1024 \times 1024$  активных элементов с прогрессивным разложением и считыванием изображения из секции хранения по двум каналам с частотой следования элементов до 40 МГц. Эта же фирма выпускает односекционные приборы (семейство FFT10xx) того же формата, но с возможностью считывания изображения из секции накопления по четырем каналам с той же скоростью.

Из указанных выше четырех вариантов алгоритма преобразования будем рассматривать только использующие прогрессивное разложение исходного изображения, так как необходимость буферирования полей не дает возможность обеспечить требуемую задержку между исходным и преобразованным изображениями. Упрощенные функциональные схемы и временные диаграммы, реализующие процесс преобразования из перспективы преобразованного и исходного изображений, показаны, соответственно, на рис. 7 и 8. Если принять во внимание то, что при вычислении из перспективы исходного изображения обрабатываются координаты элементов всего исходного раstra, число элементов которого больше, чем в преобразованном растре, а при вычислении из перспективы преобразованного изображения — только координаты элементов преобразованного раstra, становится очевидным, что нагрузка на вычислительное устройство во втором случае будет заметно ниже. В случае вычислений из перспективы исходного

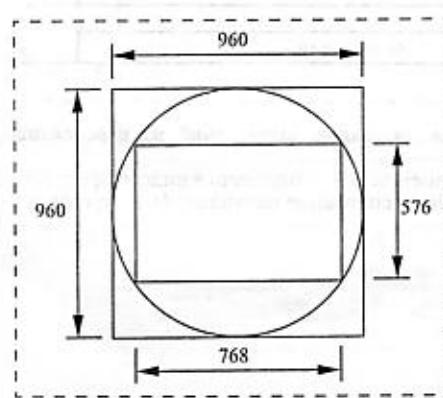


Рис. 6. Определение требуемого формата ПЗС-матрицы

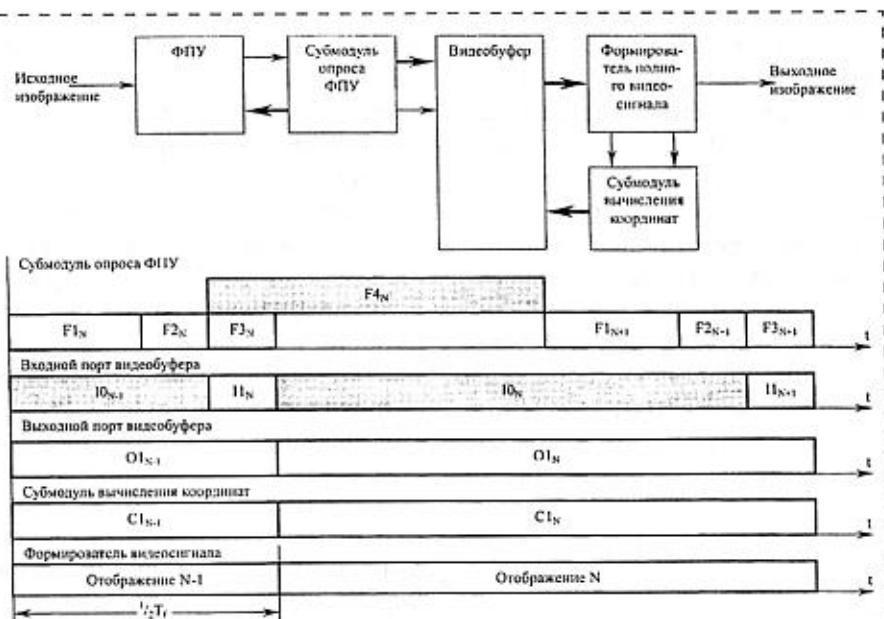


Рис. 7. Функциональная схема и временная диаграмма вычислений из перспективы преобразованного изображения:  
 $F1$  — накопление;  $F2$  — перенос в секцию хранения;  $F3$  — передача в видеобуфер;  $F4$  — сброс заряда;  $C1$  — вычисление координат;  $C2$  — состояние останова;  $I0$  — состояние останова;  $II$  — прием данных;  $O1$  — выдача данных

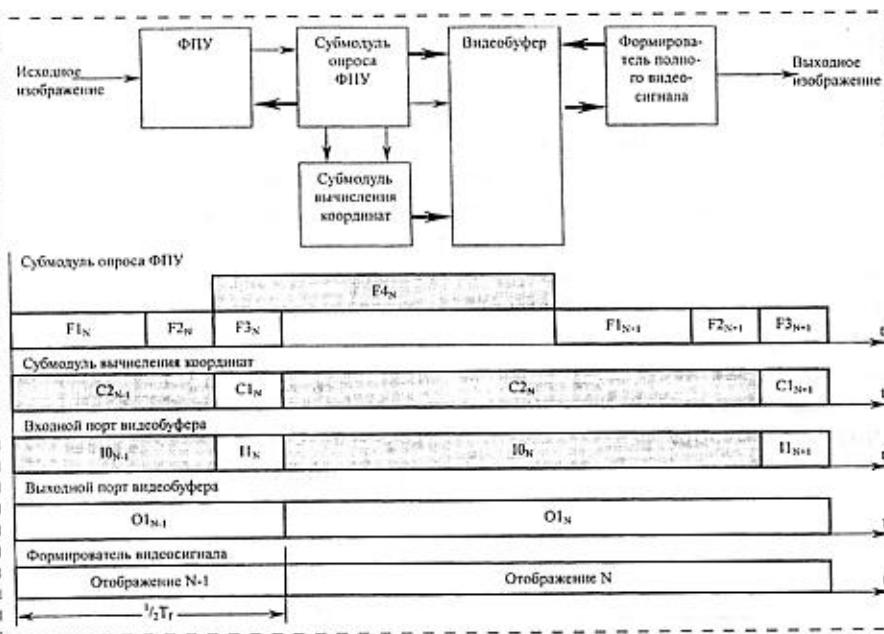


Рис. 8. Функциональная схема и временная диаграмма вычислений из перспективы исходного изображения:  
 $F1$  — накопление;  $F2$  — перенос в секцию хранения;  $F3$  — передача в видеобуфер;  $F4$  — сброс заряда;  $C1$  — вычисление координат;  $I0$  — состояние останова;  $II$  — прием данных;  $O1$  — выдача данных

изображения размерности матрицы  $1024 \times 1024$  активных элементов и считывании изображения из секции хранения по двум каналам период формирования элементов изображения одного элемента составляет около 27,5 нс. С учетом необходимого дублирования элементов по вертикали тактовая частота модуля вычисления координат получается равной приблизительно 145,5 МГц, что близко к пределу для серийных микросхем программируемой логики (в настоящее время — 160 МГц). В случае же вычислений из перспективы преобразованного изображения вычислительное устройство будет работать с частотой выдачи элементов преобразованного раstra, которая при стандартном разложении и указанном выше формате кадра составит около 14,77 МГц.

Таким образом, оптимальным подходом является аппаратное вычисление координат по приведенному рекуррентному алгоритму из перспективы преобразованного изображения при условии прогрессивного разложения исходного.

#### Список литературы

- Демьянов Э. А., Доброльский П. П., Журавлев П. В. и др. Многоспектральные широкоугольные оптико-электронные датчики с динамическим способом формирования поля изображения // Микросистемная техника. 2001. № 7. С. 22–24.
- Еськов Д. Н., Ларинов Ю. П., Новиков В. А. и др. Автоматическая стабилизация оптического изображения. М.: Машиностроение, 1988. 240 с.
- Александров П. С. Лекции по аналитической геометрии. М.: Наука, 1968. С. 197.
- Линдли К. Практическая обработка изображений на языке Си. М.: Мир, 1996. С. 397.

# МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 621.3

В. В. Максименко, канд. физ.-мат. наук,  
Б. Ш. Галямов, канд. физ.-мат. наук,  
НИФХИ им. Л. Я. Карпова,  
П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф.,  
Секция прикладных проблем при Президиуме РАН

## ФРАКТАЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА. ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ОСТАНОВКА СВЕТА В СИСТЕМЕ НЕПОГЛОЩАЮЩИХ НАНОЧАСТИЦ<sup>1</sup>

*Представлены результаты традиционного подхода к описанию локализации внешней электромагнитной волны в плотноупакованной системе непоглощающих металлических наночастиц вблизи собственной резонансной моды рассеивателей. Доказана возможность остановки фотона в системе и его трансформации в стоячую электромагнитную волну. Показана недостаточность общепринятой теоретической модели для адекватного описания явления. Предложен новый механизм локализации — антуановская локализация. В его рамках локализация связывается с топологическими особенностями фотонной траектории в системе частиц.*

В предлагаемой серии статей рассматриваются электродинамические аномалии, особенности диффузии и необычные механические свойства фрактальных наносистем. В первой статье этого цикла обсуждаются электродинамические свойства систем наноэоднородностей, не обладающих фрактальной размерностью, а именно, системы неупорядоченных наночастиц. Особенности свойств систем фрактально организованных наночастиц будут рассмотрены в последующих работах.

### 1. Введение

Рассеяние и поглощение света неоднородными системами не являются единственными механизмами диссипации или электромагнитного излучения. При определенных условиях электромагнитная волна с длиной волны  $\lambda$ , распространяющаяся в системе слабопоглощающих рассеивателей, способна трансформироваться в стоячую электромагнитную волну, локализованную в ограниченной

области пространства с характерным размером  $\sim \lambda$ . Причина этого явления — специфические интерференционные эффекты, имеющие место даже в абсолютно разупорядоченной системе частиц [1–3]. Это улавливание внешнего излучения называется локализацией. Внешне локализация проявляет себя как некое добавочное поглощение излучения, поглощение с весьма странными свойствами — чем меньше собственное поглощение света материалом частиц, тем сильнее эффективное поглощение, связанное с локализацией.

Явление локализации возникает, в частности, при распространении длинноволнового излучения в неупорядоченной системе малых плотноупакованных рассеивателей. Пусть длина волны внешнего излучения  $\lambda \gg R \approx \delta$ , где  $R$  — характерный размер рассеивателя, а  $\delta$  — среднее расстояние между частицами. Так как длина волны фотона охватывает сразу большую группу частиц, истинной траектории фотона в системе или последовательности, в которой находится эта группа, мы не знаем. Поэтому при вычислении вероятности  $W$  того или иного электродинамического процесса мы обязаны просуммировать амплитуды вероятности  $A_i$  абсолютно всех возможных способов его реализации (амплитуды всех возможных при этом траекторий) и затем вычислять полную вероятность процесса как квадрат модуля суммарной амплитуды:  $W = \left| \sum_i A_i \right|^2$ , а не складывать парциальные вероятности всех способов реализации события ( $W = \sum_i |A_i|^2$ ), как мы поступаем при классическом способе расчета, когда все эти способы в принципе различимы. При этом в выражении для вероятности процесса появляются так называемые перекрестные или интерференционные слагаемые  $A_i A_j^*$  ( $i \neq j$ ). На первый взгляд может показаться, что случайное расположение частиц в области с характерным размером  $\sim \lambda$  приведет к тому, что фазы всех парциальных амплитуд процесса окажутся случайными и никакой интерференции не будет. Однако это не так, и существует по крайней мере один тип процессов, на интерференции амплитуд вероятности которых случайность среди никак не сказывается. Речь идет о движении фотона по замкнутым петлям (рис. 1, см. вторую сторону обложки). Роль таких петель чрезвычайно важна. При условии слабого поглощения фотона частицами более длинные маршруты, совершаемые им от точки старта, являются более вероятными — таких маршрутов

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке проекта 521-98 МНТЦ и Совета по физике твердотельныхnanoструктур.

намного больше, чем коротких. Ситуация аналогична имеющей место в теории вероятностей, где рассматривается игральная кость с бесконечным числом граней [4]. Вероятность выпадения любой грани с числом очков, меньшим некоторого фиксированного конечного числа  $k$ , равна нулю, в то время как вероятность выпадения любой грани с числом очков, большим  $k$ , равна единице. Выпадение граней у такого кубика перестает быть равновероятным и маршруты фотона — статистический вес более длинных маршрутов больше статистического веса более коротких. Если область пространства, где распространяется фотон, конечна, длинные маршруты — это маршруты с самопересечениями или замкнутыми петлями, поэтому такие петли столь интересны для нас.

Существуют два способа обхода петли фотоном (по ходу вращения часовой стрелки и наоборот), абсолютно неразличимых в нашем случае (см. рис. 1 на второй стороне обложки). Набег фазы фотона при движении по петле — нулевой, поэтому амплитуды вероятности, соответствующие этим двум способам прохождения петли, интерферируют конструктивно. Это, в свою очередь, вызывает аномально большое рассеяние света в заднюю полусферу. Последнее стимулирует образование новых петель на траектории фотона и новое увеличение рассеяния света назад и т. д. Устанавливается своего рода механизм обратной связи, приводящий к тому, что фотон "увязает" в системе петель и оказывается запертый в ограниченной области с характерным размером  $\sim \lambda$ , называемой областью локализации. Такова в общих чертах суть явления локализации.

Локализация — довольно капризное явление, и далеко не во всякой системе рассеивателей ее следует ожидать. Прежде всего, средняя длина поглощения фотона  $I_a$  должна быть больше длины упругого рассеяния  $I_s$ . Напомним, что  $I_a = (n_0 \sigma_a)^{-1}$ , где  $\sigma_a$  — сечение поглощения света отдельным рассеивателем;  $n_0$  — концентрация рассеивателей в системе;  $I_s = (n_0 \sigma_s)^{-1}$ ,  $\sigma_s$  — соответствующее сечение упругого рассеяния. Кроме того, сечение упругого рассеяния на отдельной частице должно быть достаточно велико. В противном случае образование петли маловероятно — что заставит фотон развернуться?

На первый взгляд, из-за малости сечения упругого рассеяния отдельным рэлеевским рассеивателем ( $\sigma_s / \pi R^2 \approx (R/\lambda)^4 \ll 1$ ) даже при максимально достижимых факторах упаковки параметр  $p = \lambda/I_s$ , определяющий вероятность локализации, остается пренебрежимо малым. Это действительно так, но ситуация меняется, если частота падающего кванта  $\omega$  совпадает с частотой какой-либо собственной электромагнитной моды отдельного рассеивателя. Это может быть, например, поверхностный плазмон, если отдельная частица металлическая. Так, например, при частотах вблизи частоты  $\omega_1$  дипольного поверхностного плазмона в сферической ме-

таллической частице ( $\omega_1 = \omega_0/\sqrt{3}$ ,  $\omega_0$  — классическая плазменная частота неограниченного электронного газа) сечение упругого рассеяния света частицей

$$\sigma_s = \frac{8}{3} \pi R^2 \left( \frac{2\pi R}{\lambda} \right)^4 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + \gamma^2 \omega_1^4} \quad (1)$$

имеет резкий максимум, так как ширина плазменного резонанса  $\gamma$  обычно  $\sim 10^{-2}$  для многих металлов [5]. В этом случае параметр  $p \approx (R/\lambda)^3 f / \gamma^2$  достигает единицы для частиц с  $R/\lambda \approx 10^{-1}$  уже при  $f \approx 0.1$  ( $f = 4/3\pi R^3 n_0$  — фактор упаковки частиц в системе). Длина поглощения фотона  $I_a$  ( $\sigma_a = 8\pi R^3 \gamma \omega^4 / \lambda [(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + \gamma^2 \omega_1^4]^{-1}$ ) остается при этом сравнимой с  $I_s$ .

Таким образом, плотноупакованная система малых металлических частиц при частотах внешнего излучения порядка  $\omega_1$  (оптический — УФ диапазоны спектра) является подходящим кандидатом для наблюдения явления локализации. Металлические частицы с подобными параметрами широко используются в современных технологиях, и их аномальные оптические свойства являются предметом оживленных обсуждений [5].

## 2. Поведение фотона в условиях локализации

Рассмотрим распространение фотона с длиной волны  $\lambda$  в системе большого числа сферических металлических частиц радиусом  $R \ll \lambda$ . Предполагается, что среднее расстояние между частицами  $\sim R$ . Амплитуда упругого рассеяния фотона  $\Im$ , связанная с дифференциальным сечением процесса  $d\sigma/dn_f(n_f)$  — единичный вектор в направлении рассеянного кванта) соотношением

$$\frac{d\sigma}{dn_f} = \left( \frac{\omega V}{2\pi} \right)^2 |\Im|^2 \quad (2)$$

есть сумма следующего ряда:

$$\begin{aligned} \Im = & \frac{2\pi}{\omega V} \left\{ e_{ia} \int \exp(-ik_i r) \sum_{\alpha} P_{\alpha\beta}^a(r, r') e_{f\beta} \times \right. \\ & \times \exp(ik_f r') dr dr' + e_{ia} \int \exp(-ik_i r) \sum_{\alpha} P_{\alpha\beta}^a(r, r_1) \times \\ & \times D_{\beta\gamma}^0(r_1, r_2) \sum_b P_{\gamma\nu}^b(r_2, r') e_{f\nu} \times \\ & \left. \times \exp(ik_f r') dr dr' dr_1 dr_2 + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор фотона;  $e_k$  — единичный вектор поляризации;  $V$  — нормировочный объем, индексы  $i$  и  $f$  относятся к падающему и рассеянному фотонам.

В дальнейшем используются следующие выражения для потенциала взаимодействия фотона со сферической частицей радиуса  $R$ , центрированной в точке  $a$  и пропагатора свободного фотона в калибровке с нулевым скалярным потенциалом [6, 7]:

$$P_{\alpha\beta}^a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \frac{\omega^2}{c^2} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \theta(R - |a - \mathbf{r}|), \quad (4)$$

$$D_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{c^2}{\omega^2} \nabla_\alpha \nabla_\beta \right) \times \\ \times \frac{\exp(-i\omega|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/c)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5)$$

где  $\omega$  — частота падающего света;  $c$  — скорость света в вакууме;  $\epsilon(\omega) = 1 - \omega^2/\omega_0^2$  — диэлектрическая проницаемость электронного газа металла;  $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера;  $\delta(r)$  — дельта-функция Дирака;  $\theta(x)$  — единичная ступенчатая функция Хевисайда.

После усреднения (3) по координатам центров частиц для усредненного сечения упругого рассеяния  $\langle \frac{d\sigma}{dn_f} \rangle$  нетрудно получить ряд теории возмущений,

некоторые характерные члены которого в диаграммной форме представлены на рис. 2. Здесь волнистые линии соответствуют волновым функциям фотонов  $e_k \exp(\pm ikr)$ , горизонтальные — однофотонным вакуумным пропагаторам, штриховые — потенциальному взаимодействия, с точкой связан множитель  $g = n_0/(1-f)$ .

Несвязанные диаграммы рис. 2 описывают когерентное рассеяние света в направлении вперед. Вследствие случайного расположения частиц вклад этих диаграмм оказывается нулевым. Суммирование связанных диаграмм сводится к решению уравнения Бете—Солпитера для двухфотонного пропагатора  $K$  с ядром, представляющим собой сумму так называемых веерных диаграмм. Двухфотонный пропагатор  $K$  определен на рис. 3 (см. вторую сторону обложки). Здесь же представлены уравнения

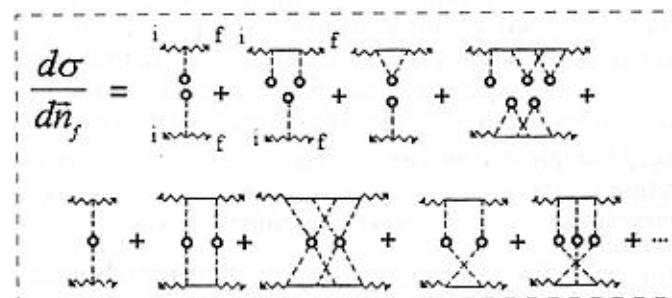


Рис. 2. Ряд теории возмущений для усредненного дифференциального сечения рассеяния фотона в системе частиц

для амплитуды взаимодействия  $\Gamma$ , массового оператора фотона  $\Sigma$ , однофотонного пропагатора  $D$  и  $t$ -матрицы рассеяния фотона на изолированной частице.

Идея решения системы уравнений, приведенной на рис. 3, заключается в том, чтобы угадать правильный вид однофотонного пропагатора  $D$ , вводя неизвестный параметр, а затем определить этот параметр из условия самосогласованности системы. Роль неизвестного параметра играет эффективная диэлектрическая проницаемость системы частиц. Таким образом, основная задача сводится к определению диэлектрической проницаемости из условия самосогласованности. После этого, используя явный вид  $\Gamma$  и  $D$ , можно решать уравнение для  $K$ .

Мы предполагаем, что фотонный пропагатор  $D$  в системе выглядит так же, как пропагатор в однородной эффективной среде, характеризуемой продольной  $\bar{\epsilon}_t$  и поперечной  $\bar{\epsilon}_\perp$  диэлектрическими проницаемостями:

$$D_{\alpha\beta}(k, \omega) = \int D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp(ik(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \\ = \frac{4\pi}{(kc)^2 - \omega^2 \bar{\epsilon}_t} \left\{ \delta_{\alpha\beta} - \frac{(kc)^2 - \omega^2 (\bar{\epsilon}_t - \bar{\epsilon}_\perp)}{\omega^2 \bar{\epsilon}_t} \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right\}. \quad (6)$$

После подстановки выражения (6) для  $D$  в уравнения рис. 3 из условия самосогласованности получим уравнения для  $\bar{\epsilon}_t$  и  $\bar{\epsilon}_\perp$ :

Можно показать, что продольная  $\bar{\epsilon}_t$  и поперечная  $\bar{\epsilon}_\perp$  эффективные диэлектрические проницаемости среды определяются следующими соотношениями [5]:

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{(x-1)(2-3\epsilon)}{8x+1-6gx(x-1)}, \quad (7)$$

$$\bar{\epsilon}_\perp = \frac{x(3\epsilon + 8\bar{\epsilon}_\perp) + \bar{\epsilon}_t - 3\epsilon}{2(x-1)}, \quad (8)$$

где  $x$  — решение алгебраического уравнения,

$$27g(2-3\epsilon)x^5 - 27g(2-3\epsilon+g\epsilon)x^4 + \\ + 9g(2+\epsilon+3g\epsilon)x^3 + 3g(3-2\epsilon)x^2 - \\ - (2+\epsilon+3g\epsilon)x - 1 + \epsilon = 0.$$

На рис. 4 представлена зависимость волнового числа фотона от частоты в рассматриваемой системе частиц, описываемая соотношением  $\omega = ck/\sqrt{\bar{\epsilon}_t}$ . Нетрудно заметить, что существует область частот, в которой уменьшение скорости фотона сменяется его полным остановом — групповая скорость возбуждения  $d\omega/dk$  обращается в нуль. Вне этой области возбуждение становится либо плохо определенным (появляется большая  $\text{Im } k$ ), либо — абсолютно "нормальным" фотоном.

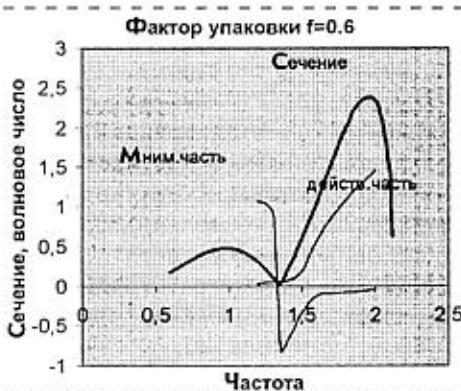


Рис. 4. Зависимость приходящегося на одну частицу безразмерного сечения локализации  $\sigma_a/\pi R^2$  и действительной и мнимой частей волнового вектора фотона  $k = \omega\sqrt{\epsilon_r}/c$  от безразмерной частоты  $\omega/\omega_1$ . Радиус частицы  $R = 300 \text{ \AA}$ ,  $\omega_1 R/c = 0,53$

Дифференциальное сечение упругого рассеяния света системой частиц связано с  $K$  следующим соотношением:

$$\frac{d\sigma}{dn_f} = e_{i\alpha} e_{f\delta} e_{f\sigma} e_{i\nu} \int K_{\alpha\delta\sigma\nu}(r, r', \bar{r}, \bar{r}') \times e^{-i(k_i r - k_f r' + k_f \bar{r} - k_i \bar{r}')} dr dr' d\bar{r} d\bar{r}'.$$

В результате несложных вычислений дифференциальное сечение упругого рассеяния, приходящееся на одну частицу системы, оказывается равным [8]

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\sigma}{dn_f} \right) &= \left( \frac{\omega R}{c} \right)^4 \frac{R^2}{1-f} |\tilde{\epsilon}_I|^2 \frac{\alpha^3}{18g} \left\{ (e_i e_f)^2 - \right. \\ &- \left[ \frac{(e_i k_f)^2 (e_f k_i)^2}{(k_i + k_f)^4} (1 - \delta_{k_i - k_f}) + \frac{1 + 2(e_i e_f)^2}{15} \times \right. \\ &\times \delta_{k_i - k_f} \left. \right] \left( 1 + \frac{16}{\alpha^3} + \frac{192}{\alpha^6} \int_0^\alpha \frac{x^2 dx}{x^3 - 3\alpha^2 x + 2\alpha^3 - 4} \right) - \\ &- \frac{1 + 2(e_i e_f)^2}{10} \left( \frac{1}{6} + \frac{4}{\alpha^3} + \frac{17}{315} \alpha^3 + \right. \\ &\left. + \frac{8}{\alpha^6} \int_0^\alpha \frac{x^2 dx}{x^3 - 3\alpha^2 x + 2\alpha^3 - 2} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\alpha^3 = 18g \left| \frac{3(\epsilon - \tilde{\epsilon}_I) - (\tilde{\epsilon}_I - \tilde{\epsilon}_I)}{3(\epsilon + 2\tilde{\epsilon}_I) + 8(\tilde{\epsilon}_I - \tilde{\epsilon}_I)} \right|^2 \quad (10)$$

и  $\delta_{k_i - k_f}$  — символ Кронекера. Входящие в (9) интегралы вычислены в работе [8].

Характерная угловая зависимость интенсивности рассеянного света обеих поляризаций в условиях локализации представлена на рис. 5 (см. вторую сторону обложки). Отчетливо видно усиленное рассеяние света в заднюю полусферу. Именно это рассеяние стимулирует образование новых петель на траектории и т. д.

Сечение локализации  $\sigma_a$  фотона (напомним, что наши частицы абсолютно непоглощающие) связано с мнимой частью Фурье-образа коррелятора плотность — плотность электронного газа системы соотношением [8]

$$\sigma_a = 2\pi e^2 \omega e_{k,\alpha} e_{k,\beta} \nabla_{k,\alpha} \nabla_{k,\beta} \times \operatorname{Im} \int \Pi_{00}(r, r') e^{-ik(r-r')} dr dr',$$

где  $e$  — заряд электрона,

$$\Pi_{00}(r, r'|\omega) = i \int_{-\infty}^{\infty} \langle 0 | T \rho(r, \tau) \rho^*(r', 0) | 0 \rangle e^{i\omega\tau} d\tau,$$

$\rho(r, \tau)$  — гейзенберговский оператор электронной плотности;  $T$  — хронологический оператор и осреднение ведется по основному состоянию электронного газа системы. Поляризационный оператор  $\Pi_{00}(r, r')$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \Pi_{00}(r, r') &= P_{00}(r, r') + \frac{e^2}{m^2} \int P_{0\alpha}(r, r_1) D_{\alpha\beta}(r_1, r_2) \times \\ &\times P_{\beta 0}(r_2, r') dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $m$  — масса электрона. Неприводимые поляризационные операторы  $P_{00}$ ,  $P_{0\alpha}$  и  $P_{\beta 0}$  имеют следующий вид [7, 8]:

$$\begin{aligned} P_{00}(r, r') &= -\frac{1}{m\omega^2} \frac{\partial^2}{\partial r'_\alpha \partial r_\gamma} \Pi_{\alpha\gamma}(r, r'), \\ P_{0\alpha}(r, r') &= -\frac{i}{\omega} \frac{\partial}{\partial r_\gamma} \Pi_{\gamma\alpha}(r, r'), \\ P_{\beta 0}(r, r') &= -\frac{i}{\omega} \frac{\partial^2}{\partial r'_\gamma} \Pi_{\beta\gamma}(r, r'), \end{aligned}$$

где  $\Pi_{\alpha\beta}(r, r') = -n(r) \delta_{\alpha\beta} \delta(r - r')$  и  $n(r)$  — электронная плотность системы частиц.

Характерная зависимость сечения локализации фотона от частоты в системе плотноупакованных металлических наночастиц приведена на рис. 4. Здесь по оси абсцисс отложена характеристика для системы безразмерная частота  $y = \omega/\omega_1$ , где  $\omega_1$  — частота дипольного поверхностного плазмона в изолированной частице. По оси ординат отложено безразмерное сечение поглощения  $\sigma/\pi R^2$ , приходящееся на одну частицу, а также мнимая и действительная части обезразмеренного волнового вектора фотона  $k = \omega\sqrt{\epsilon_r}/c$ . Как мы видим, эффективное поглощение появляется по мере уменьшения эффективной скорости фотона там, где  $d\omega/dk \rightarrow 0$ . Причем, при  $d\omega/dk \approx 0$  (там, где фотон останавливается)

вается) в поглощении наблюдается провал. Причина этого достаточно понятна. В точке, где  $d\omega/dk = 0$ , понятие о движении фотона по петлям, вызывающем локализацию, теряет всякий смысл.

Такова картина локализации света в системе неоднородностей, полученная в рамках стандартного описания явления. Результаты, на первый взгляд, достаточно наглядны. Однако возникает целый ряд вопросов.

### 3. Трудности стандартной теории локализации

Почему аномальное рассеяние света в заднюю полусферу характерно только для света *p*-поляризации (вектор поляризации лежит в плоскости рассеяния)? С чем связаны особенности индикаторы рассеяния в направлении строго назад — щель и спица, соответствующие *p*- и *s*-поляризованному свету (у *s*-поляризованного света вектор поляризации перпендикулярен плоскости рассеяния) и изображенные на рис. 5 (см. вторую сторону обложки)? На рис. 4 видно, что в области провала на кривой зависимости сечения локализации от частоты фотон останавливается. "Поглощение" при этом нулевое. Куда же в таком случае девается фотон? Еще один вопрос. Как известно, при рассеянии на сферической частице поляризация фотона не меняется: *s*-поляризованный свет таким и остается, равно как и свет *p*-поляризации. То же самое в силу изотропности пространства относится и к однородной системе сферических частиц, рассмотренной выше. Между тем, формула (9) допускает поворот плоскости поляризации. Например, при рассеянии в направлении строго назад из-за слагаемого, содержащего множитель  $[1 + 2(e_i e_f)^2] \times \delta_{k_p - k_f}$ , сечение рассеяния ненулевое даже при повороте вектора поляризации на угол  $90^\circ$ . Как подобное может быть? И наконец, наиболее существенный вопрос.

Соответственно при  $\alpha > \sqrt[3]{2}$  и  $\alpha > 1$  первый и второй интегралы в (9) расходятся, существуя в смысле главного значения. При этих значениях  $\alpha$  полюсы обеих подынтегральных функций попадают внутрь соответствующих интервалов интегрирования. Это означает, что существуют мнимые добавки к сечению, связанные с обходом полюсов подынтегральных выражений, расположенных на действительной оси. Как это понимать? Что означает мнимая часть дифференциального сечения рассеяния — величины заведомо действительной и положительно определенной? Трудности стандартной интерпретации явления локализации заставляют взглянуть на проблему с других позиций.

### 4. Антуановская локализация

Оказывается, существует еще один, совершенно особый тип локализации света, включающийся в

игру именно там, где "классическая" теория локализации встречается с трудностями — в области "провалов" в сечении локализации (см. рис. 4). Именно здесь у дифференциального сечения (9) рассеяния света системой появляется упомянутая выше мнимая часть. Именно эта мнимая часть сообщает нам о том, что же творится с исчезнувшим вблизи "провалов" фотоном. Подробно об этом будет сказано в последующих статьях.

Ключ к разгадке проблемы дают недавние эксперименты по так называемой слабой локализации. В [9] исследовалось отражение света от прозрачной кюветы, заполненной частицами латекса, взвешенными в воде. На фоне френелевского отражения строго в направлении назад наблюдался очень узкий пик интенсивности рассеянного света. Сигнал превышал фоновое значение в 2 раза. Для объяснения эффекта достаточно рассмотреть рассеяние на паре частиц, оказавшихся на пути фотона. Элемент траектории фотона, отразившегося в направлении строго назад, есть расположенная между парой частиц бесконечно узкая петля. Предположим, что эту петлю фотон может пройти двумя способами — по ходу вращения часовой стрелки и наоборот. Эти два способа изображены на рис. 6, a. Они неразличимы.

В таких случаях квантовая механика предписывает вычислять вероятность  $P$  разворота фотона следующим образом. Каждому из процессов сопоставляется амплитуда вероятности  $a$  и вероятность разворота  $P = |a + a|^2 = 4|a|^2$  (мы учли, что обе амплитуды под знаком модуля имеют одинаковые фазы — в этом особенность движения по петле [10]). Если бы у нас была гипотетическая возможность различить эти способы, вероятность разворота считалась бы совершенно иначе и была бы в 2 раза меньше:  $P = |a|^2 + |a|^2 = 2|a|^2$ . Такова формальная причина пика при рассеянии назад. Однако появление пика в направлении назад вовсе не сопровождается соответствующим уменьшением рассеяния света в каком-либо ином направлении [8]. Как же быть в таком случае с законом сохранения энергии и откуда взялись те добавочные фотоны, которые образовали пик? Второй вопрос — почему этот пик не наблюдается при отражении света от сплошного полупространства? И третий вопрос. Каковы основания считать, что существуют два способа движения фотона между парой частиц? Если траектория фотона между частицами одномерная прямая линия, то о каких двух различных способах ее обхода может быть речь? Разворот фотона между двумя рассеивателями — однозначным образом определенная процедура, изображенная на рис. 6.

Итак, нам очень бы хотелось, чтобы было два способа прохождения фотоном бесконечно узкой петли между двумя частицами. Этого можно достичь, если предположить, что топологическая раз-

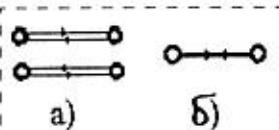


Рис. 6. Два способа прохождения петли на траектории фотона

мерность траектории фотона в условиях слабой локализации  $d < 1$ . Только в этом случае мы можем разместить внутри одной одномерной линии рисунка 6, б две разные "линии" — топологический объект, похожий на петлю, т. е. характеризующийся двумя способами его обхода.

Существует изящная математическая конструкция, которая, с одной стороны, очень похожа на то, что в физике называется линией или траекторией, а с другой стороны, ее топологическая раз мерность  $d$  действительно меньше единицы. Более того,  $d = 0$ . Речь идет о так называемом цепочечном множестве Антуана [11]. Этот объект как нельзя лучше приспособлен и для описания процесса непрерывной генерации разномасштабных петель на траектории фотона.

Нульмерное множество Антуана (ожерелье Антуана) устроено следующим образом. На первом этапе рассматривается затравочная "толстая" замкнутая трубка  $A_1$ . На втором —  $A_1$  заменяется цепочкой менее "толстых" звеньев  $A_2$ , находящейся внутри  $A_1$ . Затем каждое звено  $A_2$  заменяется цепочкой еще более мелких звеньев  $A_3 \subset A_2$  и т. д. Продолжая этот процесс, получим последовательность  $A_1 \supset A_2 \supset A_3 \dots$  (рис. 7, см. вторую сторону обложки). Пересечение этих множеств представляет собой нульмерный антуановский континуум  $A^*$ . Описанная конструкция — простейший вариант антуановского множества. Несмотря на то, что антуановская цепочка нульмерна, она не утратила некоторых свойств обычной одномерной линии. Так, если с обычного нульмерного множества  $A_0$ , например с конечного множества точек, легко можно снять "продетое" через него кольцо, нигде не пересекая  $A_0$ , то проделать то же самое с нульмерным множеством  $A^*$  не удается (см. рис. 7).

Как будет показано ниже, траектория фотона в условиях сильной и слабой локализаций является антуановским множеством с топологической раз мерностью  $d = 0$ . Отсюда следуют интересные выводы. Если фотон движется по антуановской траектории, то покинуть это множество ему довольно трудно. Он испытывает проблемы с выходом в реальный мир с  $d = 1, 2, 3$ , подобные затруднениям человека, находящегося в комнате без окон и дверей. Возможен и еще один механизм удержания света в системе, также обусловленный необычной топологией антуановских траекторий. Замена реального трехмерного фотона нульмерным объек том приводит к сингулярному характеру распределения энергии вдоль траектории антуановского

фотона. У такой траектории появляется своеобразная "механическая жесткость". Переплетенные "жесткие" звенья антуановского множества сопротивляются любой попытке расцепления. Это также является причиной удержания фотона вблизи пары, точнее, вблизи самого себя.

Возможен ли выход антуановского фотона в реальный мир? Узкий пик в направлении назад при рассеянии света дисперсной системой в условиях слабой локализации есть не что иное, как испускание антуановских фотонов, инициируемое светом (вынужденное излучение).

Каким образом траектория фотона в условиях локализации становится изоморфной антуановскому ожерелью? Наблюдая систему  $N$  рассеивателей, мы сталкиваемся с хорошо известным парадоксом. Фотон, регистрируемый детектором, приходит с определенной частицы: либо с первой, либо со второй и т. д., но никак не со всех сразу, и получается, что наблюдать одновременно систему частиц принципиально невозможно. Квантовая механика разрешает этот парадокс, утверждая, что кроме состояния  $|1\rangle$ , соответствующего наблюдению первой частицы, состояния  $|2\rangle$ , соответствующего наблюдению второй частицы и т. д., существует суперпозиция или интерференция этих состояний  $a_1|1\rangle + a_2|2\rangle + a_N|N\rangle$ , которая и описывает наблюдение системы  $N$  частиц.

При рассмотрении процесса рассеяния фотона на одной единственной частице также наблюдается парадокс (рис. 8, см. вторую сторону обложки). Допустим, нас интересует рассеяние на сферической частице фотона, обозначенного на рис. 8 как 1—0—1'. Это явление описывается классической теорией МИ [5]. Но кроме этого фотона есть, как минимум, еще один (0—2') — тот самый, который сообщает нам, на какой-такой частице рассеивается фотон 1—0—1'. Где интерференция амплитуд, соответствующих этим двум фотонам? Ее нет при стандартном способе решения этой задачи. Между тем, как мы убедились выше, учет подобного рода интерференции принципиально необходим.

Можно отказаться от введения второго фотона (0—2') и считать, что именно фотон 1—0—1' несет нам всю информацию о частице, но тогда — каковы основания считать, что наш единственный фотон рассеивается на одной единственной частице? Вполне возможно, что кроме нее имеется целый набор невидимых для нас виртуальных частиц (одна из них изображена на рис. 9, см. вторую сторону обложки), так как никакой информации об их наличии или отсутствии не поступает. Наш единственный фотон "приходит" к нам не от них (рис. 9). До тех пор, пока он "не придет", он является виртуальным, и "располагая" только им, мы не имеем никакой информации о системе. Виртуальным фотонам в наших обозначениях соответствуют простые линии (пропагаторы) в отличие от волнистых

линий, которыми мы описываем волновые функции реальных фотонов. В рамках второго подхода мы обязаны учитывать амплитуды всех возможных способов перерассеяния фотона на этих виртуальных частицах.

Среди траекторий виртуального фотона, возвращающегося к той или иной частице с учетом присутствия бесконечного числа виртуальных частиц, есть траектории, похожие на петлю, составленную из двух частей, как кольцо наручников. Два полукольца на рис. 10 (см. вторую сторону обложки) — они не обязательно одинаковые — смыкаются у верхней частицы, выделенной цветом. Сумма таких петель обозначена нами тонированным кольцом. В процессе своего движения эти кольца траектории могут переплетаться (рис. 11, см. вторую сторону обложки). В свою очередь каждая пропагаторная линия, из которых состоят переплетенные кольца, показанные на рис. 11, также есть набор переплетенных колец меньшего масштаба (рис. 12, см. вторую сторону обложки). Так повторяется до бесконечности. Таким образом, структура фотонной траектории в рассматриваемой задаче повторяет топологию антиуановского ожерелья.

В следующих статьях мы рассмотрим систему, где антиуановская локализация проявляется наиболее ярко, — фрактальный кластер, состоящий из твердых наночастиц. Именно там мы ответим на вопросы, поставленные в этой статье, касающиеся трудностей стандартной интерпретации явления локализации света.

#### Список литературы

1. Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media, ed. by P. Sheng, World Scientific, Singapore, 1990.
2. Lagendijk A., van Tiggelen B. A. Resonant Multiple Scattering of Light // Physics Reports, 270, 1996. P. 143.
3. Ping Sheng, Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena, Academic, San Diego, 1995.
4. Секей Г. Парадоксы в теории вероятностей и математической статистике. М.: Мир, 1990. 240 с.
5. Борен С., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
6. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Наука, 1962. 443 с.
7. Лушников А. А., Максименко В. В. Квантовая оптика металлической частицы // ЖЭТФ, 1993, 103, С. 1010–1044.
8. Максименко В. В., Крикунов В. А., Лушников А. А. Сильная локализация света в плотноупакованной гранулированной среде // ЖЭТФ, 1992, 102. С. 1571–1586.
9. Van Albada M. P., Lagendijk A. Observation of Weak Localization of Light in Random Medium // Phys. Rev. Lett. 55, 1985. P. 2692.
10. Абрикосов А. А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
11. Болтянский В. Г., Ефремович В. А. Наглядная топология. М.: Наука, 1982. 148 с.

УДК 621.3

В. В. Старков<sup>1</sup>, канд. техн. наук, В. М. Цейтлин<sup>1</sup>, И. Коили<sup>2</sup>, Х. Престинг<sup>2</sup>, д-р, У. Кёниг<sup>2</sup>, д-р наук, А. Ф. Вяткин<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук,

<sup>1</sup>Институт проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов Российской АН, г. Черноголовка Московской области,

<sup>2</sup>Исследовательский центр фирмы Даимлер Крайслер в г. Ульм, Германия.

## НЕУПОРЯДОЧЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОПОРОВ В КРЕМНИИ *p*-ТИПА\*

Представлены экспериментальные данные по формированию макропористой структуры с самопроизвольным расположением пор на предварительно полированной поверхности кремния *p*-типа проводимости. Показано, что в широком диапазоне удельных сопротивлений кремния возможно получение макропористой структуры благодаря применению различных растворов. При этом удельное сопротивление и состав раствора определяют стадию зарождения макропор, а также процесс роста пор в режиме насыщения по плотности тока. Экспериментально показано, что на стадии роста пор характеристики процесса определяются локализацией тока на дне растущей макропоры.

#### Введение

Систематическое исследование пористого кремния, полученного в результате анодной поляризации в различных растворах на основе плавиковой кислоты, началось в пятидесятых годах прошлого столетия. Одной из первых работ в этом направлении были результаты исследований, связанных с электрополировкой кремния и германия [1, 2]. Можно отметить два направления, которые стимулировали развитие исследований в этой области. С одной стороны, обладая обширной и исключительно развитой поверхностью с тонкой структурой, пористый кремний способен быстро окисляться по всему объему, что дает возможность получать толстые изолирующие слои. Это позволило осуществить разработку различных вариантов структур типа "кремний на изоляторе" [3], использовать пористый кремний в качестве буферных слоев при эпитаксии и гетероэпитаксии, а также создавать локальные слои для латеральной изоляции элементов СБИС [4, 5]. С другой стороны, в 1990 г. авторами работы [6] было продемонстрировано, что так называемые нанопористые слои кремния (типичные размеры пор ~1 нм) обладают ярко выраженным фотолюминесцирующими свойствами. Это вызвало бурное развитие исследований по разработке оптоэлектронных приборов на осно-

\*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ № 00-02-17-154).

линий, которыми мы описываем волновые функции реальных фотонов. В рамках второго подхода мы обязаны учитывать амплитуды всех возможных способов перерассеяния фотона на этих виртуальных частицах.

Среди траекторий виртуального фотона, возвращающегося к той или иной частице с учетом присутствия бесконечного числа виртуальных частиц, есть траектории, похожие на петлю, составленную из двух частей, как кольцо наручников. Два полукольца на рис. 10 (см. вторую сторону обложки) — они не обязательно одинаковые — смыкаются у верхней частицы, выделенной цветом. Сумма таких петель обозначена нами тонированным кольцом. В процессе своего движения эти кольца траектории могут переплетаться (рис. 11, см. вторую сторону обложки). В свою очередь каждая пропагаторная линия, из которых состоят переплетенные кольца, показанные на рис. 11, также есть набор переплетенных колец меньшего масштаба (рис. 12, см. вторую сторону обложки). Так повторяется до бесконечности. Таким образом, структура фотонной траектории в рассматриваемой задаче повторяет топологию антиуановского ожерелья.

В следующих статьях мы рассмотрим систему, где антиуановская локализация проявляется наиболее ярко, — фрактальный кластер, состоящий из твердых наночастиц. Именно там мы ответим на вопросы, поставленные в этой статье, касающиеся трудностей стандартной интерпретации явления локализации света.

#### Список литературы

1. Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media, ed. by P. Sheng, World Scientific, Singapore, 1990.
2. Lagendijk A., van Tiggelen B. A. Resonant Multiple Scattering of Light // Physics Reports, 270, 1996. P. 143.
3. Ping Sheng, Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena, Academic, San Diego, 1995.
4. Секей Г. Парадоксы в теории вероятностей и математической статистике. М.: Мир, 1990. 240 с.
5. Борен С., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
6. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Наука, 1962. 443 с.
7. Лушников А. А., Максименко В. В. Квантовая оптика металлической частицы // ЖЭТФ, 1993, 103, С. 1010–1044.
8. Максименко В. В., Крикунов В. А., Лушников А. А. Сильная локализация света в плотноупакованной гранулированной среде // ЖЭТФ, 1992, 102. С. 1571–1586.
9. Van Albada M. P., Lagendijk A. Observation of Weak Localization of Light in Random Medium // Phys. Rev. Lett. 55, 1985. P. 2692.
10. Абрикосов А. А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
11. Болтянский В. Г., Ефремович В. А. Наглядная топология. М.: Наука, 1982. 148 с.

УДК 621.3

В. В. Старков<sup>1</sup>, канд. техн. наук, В. М. Цейтлин<sup>1</sup>, И. Коили<sup>2</sup>, Х. Престинг<sup>2</sup>, д-р, У. Кёниг<sup>2</sup>, д-р наук, А. Ф. Вяткин<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук,

<sup>1</sup>Институт проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов Российской АН, г. Черноголовка Московской области,

<sup>2</sup>Исследовательский центр фирмы Даимлер Крайслер в г. Ульм, Германия.

## НЕУПОРЯДОЧЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОПОР В КРЕМНИИ *p*-ТИПА\*

Представлены экспериментальные данные по формированию макропористой структуры с самопроизвольным расположением пор на предварительно полированной поверхности кремния *p*-типа проводимости. Показано, что в широком диапазоне удельных сопротивлений кремния возможно получение макропористой структуры благодаря применению различных растворов. При этом удельное сопротивление и состав раствора определяют стадию зарождения макропор, а также процесс роста пор в режиме насыщения по плотности тока. Экспериментально показано, что на стадии роста пор характеристики процесса определяются локализацией тока на дне растущей макропоры.

#### Введение

Систематическое исследование пористого кремния, полученного в результате анодной поляризации в различных растворах на основе плавиковой кислоты, началось в пятидесятых годах прошлого столетия. Одной из первых работ в этом направлении были результаты исследований, связанных с электрополировкой кремния и германия [1, 2]. Можно отметить два направления, которые стимулировали развитие исследований в этой области. С одной стороны, обладая обширной и исключительно развитой поверхностью с тонкой структурой, пористый кремний способен быстро окисляться по всему объему, что дает возможность получать толстые изолирующие слои. Это позволило осуществить разработку различных вариантов структур типа "кремний на изоляторе" [3], использовать пористый кремний в качестве буферных слоев при эпитаксии и гетероэпитаксии, а также создавать локальные слои для латеральной изоляции элементов СБИС [4, 5]. С другой стороны, в 1990 г. авторами работы [6] было продемонстрировано, что так называемые нанопористые слои кремния (типичные размеры пор ~1 нм) обладают ярко выраженным фотолюминесцирующими свойствами. Это вызвало бурное развитие исследований по разработке оптоэлектронных приборов на осно-

\*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ № 00-02-17-154).

ве пористого кремния. Однако после десяти лет кропотливых исследований вопрос практического применения явления фотолюминесценции пористого кремния до сих пор является дискуссионным.

В последнее время все больший практический и научный интерес приобретают работы по так называемому макропористому кремнию (размеры пор от десятых долей до нескольких десятков микрометров). В работе [7] впервые была показана возможность получения регулярных макропор в результате анодного травления *n*-типа кремния в водных растворах плавиковой кислоты. Применявшаяся при этом подсветка обратной (не травящейся) поверхности кремниевых пластин ("back-side illumination") была использована авторами работ [7, 8] для управления формой пор в процессе травления. Изменения интенсивность подсветки в процессе травления, впервые были получены параболические профили пор и на их основе созданы матрицы короткофокусных линз для жесткого рентгеновского излучения [7, 9]. Продемонстрирована также возможность формирования трехмерных периодических структур фотонных кристаллов [8, 10].

Необходимо отметить, что за последние 3–4 года появились и теоретические модели с более или менее удачными попытками описать сложный процесс электрохимического травления — основного процесса формирования макропор. Эти теоретические работы, как правило, базируются на результатах, полученных в экспериментах с *n*-типов кремния. Опубликованное к настоящему времени весьма незначительное число экспериментальных работ по анодному травлению кремния *p*-типа в целях формирования макропористых структур не позволяет разработать модель, адекватно отражающую все происходящие при этом процессы. В то же время большое число перспективных задач по применению макропористого материала диктует использование кремния *p*-типа проводимости, например, в солнечных элементах, фотодиодах и т. д. Поэтому данная работа (так же, как и работа [11]) по экспериментальному исследованию закономерностей формирования макропор в кремнии *p*-типа с широким диапазоном легирования ( $\rho_v = 0,1 \div 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) предпринята в целях возможно полного устранения дефицита экспериментальных данных в этой области.

### Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки для глубокого анодного травления (ГАТ) представлена на рис. 1 [7]. Корпус установки выполнен из тefлона. В нижней части имеется световое окно, по периметру которого расположен прижимной металлический контакт, подключаемый к положительному электроду источника постоянного тока или напряжения. Отрицательный электрод из платины располагается в растворе HF. Для создания более од-

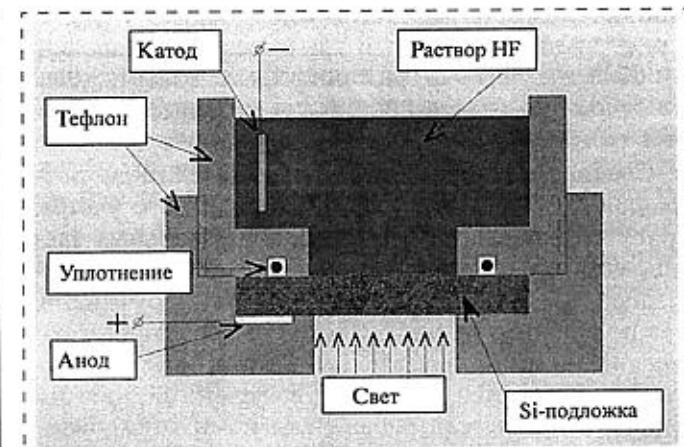


Рис. 1. Кассета для проведения процесса ГАТ

нородного электрического поля катод может быть выполнен в виде сетки, а механическое перемешивание раствора обеспечивает доставку компонентов раствора к поверхности пластины. Отмеченные экспериментальные особенности позволяют формировать весьма однородные по глубине макропоры с аспектным отношением  $\sim 200$  практически по всей поверхности 6-дюймовых пластин [12]. В настоящей работе были использованы 5-дюймовые пластины *p*-типа проводимости, легированные бором, с удельным сопротивлением  $\rho_v = 0,1 \div 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией поверхности пластин (100).

Конструкцией кассеты предусмотрена подсветка обратной стороны кремниевой пластины в процессе травления. В качестве источника света использовалась лампа накаливания (мощностью 250 Вт) и перед образцом для уменьшения нагрева устанавливалась водяная кювета. Как показали проведенные нами эксперименты, за исключением пластин с удельным сопротивлением  $\rho_v > 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , подсветка образцов кремния *p*-типа проводимости не оказывает заметного влияния на результаты

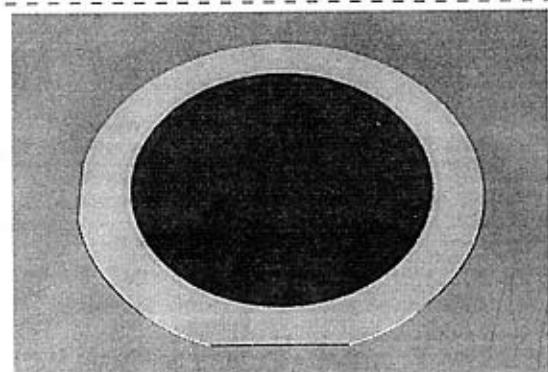


Рис. 2. Изображение кремниевой пластины с макропористым слоем

травления, поэтому в последующих экспериментах подсветка образцов не проводилась.

Сила анодного тока травления контролировалась включенным последовательно в цепь питания измерителем тока и в процессе травления поддерживалась постоянной с помощью генератора тока (плотность тока на образце изменялась от 0,1 до 55  $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Все эксперименты проводились при нормальной температуре.

В широком диапазоне изменения концентраций были использованы растворы на основе 49 %-ной плавиковой кислоты, воды и изопропилового спирта со следующими соотношениями ингредиентов в растворе:  $\text{HF:H}_2\text{O:(CH}_3)_2\text{CHON} = 15:3:2$ , 5:9:26, 5:9:6, 6:29:15, 1:5:3, 6:12:7, 5:9:12, 22:60:29, 5:12:7, 8:29:5, 5:33:21, 5:29:16 и 5:18:6. Эксперименты показали, что все эти растворы не позволяют воспроизведимо формировать макропоры в кремнии *p*-типа проводимости с  $\rho_v < 5 \Omega \cdot \text{см}$ . Поэтому в последующих экспериментах использованы два вида травителей: раствор плавиковой кислоты в диметилформамиде  $\text{HF:DMF} = 1:10$  (условно обозначен № 1) и водно-спиртовый раствор плавиковой кислоты  $\text{HF:H}_2\text{O:(CH}_3)_2\text{CHON} = 5:6:9$  (обозначен № 2).

Глубина травления, геометрические размеры пор, а также расстояние между порами определялись по оптическому и электронно-микроскопическим изображениям произвольного скола пластины, а также с помощью 45°-х шлифов. Поверхностная пористость оценивалась с помощью компьютерной программы "Photo-Paint 8" путем подсчета тех или иных пикселей в режиме черно-белого контраста РЭМ-изображения поверхности образцов.

## Результаты

**Зависимость плотности пор от сопротивления кремниевых пластин.** Исследования, проведенные с двумя типами электролитов состава № 1 и № 2, показали, что для каждого из электролитов существует предельное минимальное удельное сопротивление пластины кремния, при котором еще возможно образование макропор. Значение этого предельного сопротивления для электрохимического травления в растворе на основе спирта равно ~10  $\Omega \cdot \text{см}$ , в электролите на основе диметилформамида оно составляет ~3  $\Omega \cdot \text{см}$ . Травление *p*-кремния с сопротивлением, меньшим указанных пределов, приводит к исчезающей малой толщине стенок, разделяющих поры, и, как следствие, к электрополировке при всех плотностях тока, исследованных в этой работе (от 0,1 до 55  $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ ).

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) представлены экспериментальные данные по формированию макропор в пластинах *p*-кремния с различным удельным сопротивлением. На рис. 3, *a*—*г* изображены поперечные сколы образцов с удельным сопротивлением,  $\Omega \cdot \text{см}$ : *a* — 6; *b* — 10; *c* — 23; *г* — более 1000. На рис. 3, *д*—*з* показаны снимки

Таблица 1  
Зависимость диаметра пор, пористости и плотности пор от сопротивления пластины

Сопротивление пластины, $\Omega \cdot \text{см}$	Диаметр пор $D$ , $\mu\text{м}$		Пористость, %	Плотность пор, $\text{см}^{-2}$	
	Электролит № 1	Электролит № 2		Электролит № 1	Электролит № 2
6	—	0,9	72	—	$7,9 \cdot 10^7$
10	—	1,2	58	—	$2,5 \cdot 10^7$
20	3,5	—	—	$2,6 \cdot 10^7$	—
23	—	1,7	44	—	$7,9 \cdot 10^6$
>1000	10	4,5	28	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$

РЭМ-изображений нормальной поверхности образцов после травления с удельным сопротивлением,  $\Omega \cdot \text{см}$ : *д* — 6; *е* — 10; *ж* — 23; *з* — более 1000.

В табл. 1 собраны данные по зависимости диаметра пор, пористости и плотности пор от сопротивления пластины кремния, полученные обработкой данных, приведенных на рис. 3. Очевидно, что эти зависимости связаны друг с другом и получены из одних и тех же экспериментальных данных. Для более наглядного представления и для сравнения с известными данными, взятыми из работы [13], одна из этих зависимостей представлена на рис. 4. Этот график, построенный для большей наглядности в логарифмических координатах, однозначно указывает на линейную зависимость плотности макропор  $B$ ,  $\text{см}^{-2}$ , от концентрации легирующей примеси  $n$ ,  $\text{см}^{-3}$ . Плотность макропор  $B$  рассчитывалась из соотношения  $B \approx 1/D^2$ , где  $D$  — диаметр пор. Концентрация легирующей примеси и сопротивление пластины связаны известной зависимостью  $n \approx 1/\rho_v$ , где  $\rho_v$  — удельное сопротивление пластины.

**Зависимость скорости травления макропор от сопротивления пластины *p*-кремния.** Зависимость скорости травления макропор от сопротивления пластины *p*-кремния при травлении в растворе на основе

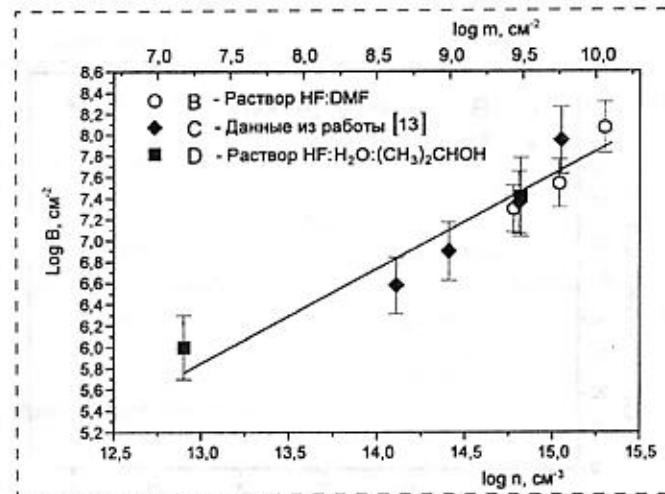


Рис. 4. Зависимость плотности пор в кремни *p*-типа от объемной концентрации ( $n$ ) и от поверхностной концентрации ( $m$ ) легирующей примеси

Таблица 2

Зависимость скорости травления макропор от сопротивления пластины *p*-кремния

Сопротивление пластины, Ом · см	Скорость травления, мкм/ч	$I_p = I_{tot} A_p / A_{tot}$ , мА/см <sup>2</sup>
6	17,6	7,64
10	19,0	9,5
23	45,5	12,5
>1000	53,0	19,6

Примечание.  $I_p$  — плотность тока на дне макропоры;  $I_{tot}$  — плотность полного тока; эта величина поддерживалась постоянной во всей данной серии экспериментов и была равна 5,5 мА/см<sup>2</sup>;  $A_p$  — суммарная площадь поперечных сечений пор;  $A_{tot}$  — площадь поверхности пластины для травления.

HF и ДМФ по данным, приведенным на рис. 3, представлена в табл. 2.

В табл. 2 кроме данных по скорости травления в последней колонке показаны данные расчета плотности тока  $I_p$  на дне макропор, полученные по данным табл. 1.

**Зависимость скорости травления макропор от плотности тока.** Зависимость скорости травления макропор от плотности тока для двух различных типов электролитов представлена на рис. 5. Следует отметить, что данные по травлению в электролите № 1 получены на образцах кремния с удельным сопротивлением 20 Ом · см, а данные по травлению в электролите № 2 — на образцах кремния с удельным сопротивлением 10 Ом · см.

**Зависимость диаметра макропор в *p*-кремнии от плотности тока.** При травлении макропор в кремнии *p*-типа с удельным сопротивлением 20—1000 Ом · см такая зависимость отсутствует, т. е. диаметр формирующихся пор остается постоянным для всех плотностей тока, исследованных в данной работе. Однако толщина стенок кремния между порами и, следовательно, плотность пор зависят от плотности тока (табл. 3).

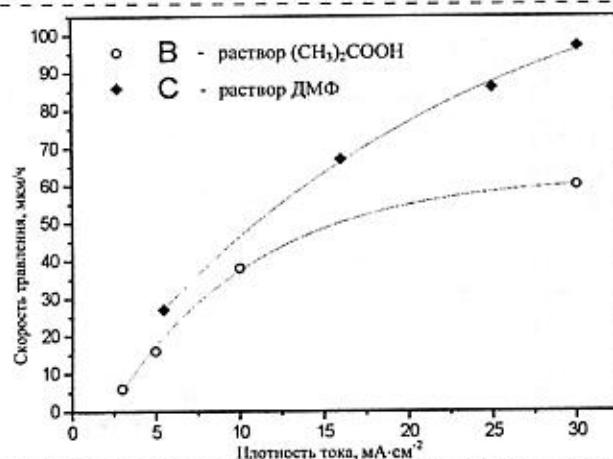


Рис. 5. Зависимость скорости травления макропор в *p*-кремнии от плотности тока для двух типов электролитов

Таблица 3

Зависимость диаметра макропор в *p*-кремнии от плотности тока

Параметр	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>			
	5,5	16	25	30
Диаметр пор, мкм	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Толщина стенок, мкм	1,6	1,2	0,8	0,4

Отсутствие зависимости диаметра пор от плотности тока справедливо, но только для случая вариации плотности тока с самого начала процесса электрохимического травления. Если же плотность тока изменяется во время травления уже сформировавшейся макропоры, тогда в определенных пределах изменения плотности тока существует прямая пропорциональная зависимость диаметра пор от плотности тока. Это отчетливо видно на рис. 6 (см. третью сторону обложки), где представлена двухслойная макропористая структура, полученная на образце кремния с сопротивлением 20 Ом · см. Первый слой этой структуры (*A*) с диаметром пор 3,5 мкм сформировался при электрохимическом травлении в растворе № 1 при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>, второй слой (*B*) с диаметром пор 6 мкм получен при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении плотности тока до значений более 50 мА/см<sup>2</sup> возможно перекрытие формирующихся макропор на соответствующей глубине, что приводит к отслоению от подложки сформированной структуры макропор в виде перфорированной фольги, в которой поры проходят насквозь.

#### Обсуждение результатов

Неупорядоченное, т. е. самопроизвольное, неинициированное упорядоченным внешним воздействием (например, предварительным созданием системы затравочных углублений) формирование макропор в кремнии *p*-типа происходит в пластинах с достаточно широким диапазоном изменения сопротивления (от 5 до 1000 Ом · см). Минимальное сопротивление пластин, при которой еще возможно формирование макропор, зависит от химической природы электролита, в котором происходит травление. Химический состав электролита также влияет на скорость травления (см. рис. 5). Кривая *B* расположена ниже кривой *C* по оси ординат. Следует, однако, отметить, что различие в скоростях травления может оказаться менее заметным, чем это показано на рис. 5, если учесть, что скорость травления зависит от сопротивления пластины (см. табл. 2). Химические реакции, возможно сопровождающие процесс электрохимического травления и не связанные с переносом заряда в системе электролит—полупроводник (а только тогда и возможен процесс травления), могут определить и скорость всего процесса травления. Действительно, данные рис. 5 отчетливо указывают на выход

кривых зависимости скорости травления от плотности тока в насыщение. Насыщение по плотности тока означает, что прирост плотности тока не приводит к приросту скорости травления на дне поры. Это свидетельствует о том, что скорость травления уже не лимитируется переносом заряда через межфазную границу электролит—полупроводник, а определяется или кинетикой химических реакций в электролите, не связанных с переносом заряда, или переносом в жидким электролите частиц, являющихся продуктами таких химических реакций. Аналогичная тенденция существует и для скорости травления в зависимости от сопротивления кремния, если последнюю построить в координатах скорость травления—плотность тока на дне поры (рис. 7).

Эта зависимость получена из данных табл. 2 путем расчета плотности тока на дне растущей поры в соответствии с формулой, приведенной в таблице. Основанием для такого расчета может быть предположение о том, что при сформировавшейся системе макропор, при их дальнейшем росте весь ток, протекающий в системе, локализуется в порах, более того — на дне пор, где и происходит процесс электрохимического травления кремния. Еще одним аргументом в пользу значительного влияния химических реакций на процесс травления макропор являются данные по зависимости плотности макропор от сопротивления кремния (см. рис. 4). Верхняя шкала оси абсцисс на этой зависимости построена в единицах поверхностной плотности атомов легирующей примеси, которая рассчитывалась из данных по объемной концентрации примеси. Линейная зависимость плотности макропор от поверхностной плотности атомов легирующей примеси может быть предсказана на основе химической кинетической модели [13].

Предположение о локализации тока на дне пор, высказанное выше, вполне согласуется с моделью [14], в основе которой лежит простое положение о

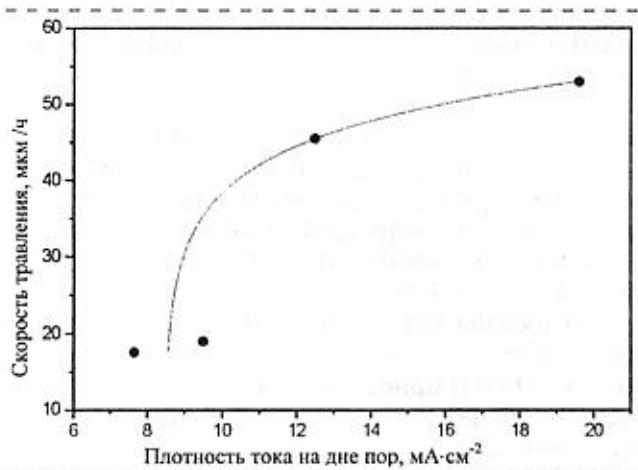


Рис. 7. Зависимость скорости травления макропор в кремнии от плотности тока на дне пор

концентрации тока на путях меньшего сопротивления. В настоящей работе в пользу такой локализации тока говорит и то, что при сформировавшейся структуре макропор изменение плотности тока приводит к изменению диаметра пор. Очевидно, что такая зависимость становится понятной, когда в процессе травления устанавливается режим насыщения по току. Действительно, изменение диаметра пор с увеличением плотности тока наблюдается при плотностях полного тока порядка  $30 \text{ mA/cm}^2$ , что в соответствии с зависимостями, показанными на рис. 5 и 7, соответствует режиму выхода на насыщение.

## Выводы

- Неупорядоченное формирование макропор в кремни *p*-типа возможно в различных электролитах. При этом существует предельно минимальное удельное сопротивление кремния для каждого из типов электролитов, когда еще происходит формирование макропор.
- Химическая природа электролитов, а значит, и химические реакции, протекающие в них, во многом определяют начальную стадию зарождения макропор, например, плотность пор, а также процесс роста пор в режиме насыщения по плотности тока.
- На стадии роста макропор скорость травления кремния определяется плотностью тока на дне пор, что соответствует режиму практической полной локализации тока на дне растущих пор.
- Вариации плотности тока в режиме насыщения приводят к изменению диаметра макропор вплоть до полного перекрытия растущих пор.

## Список литературы

1. Turner D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. N 7. P. 402—405.
2. Turner D. R. On mechanism of chemically etching germanium and silicon // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. N 10. P. 810—816.
3. Arita Y., Kuranari K., Sunohara Y. Thermal behavior porous silicon // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 15. N 9. P. 1655—1664.
4. Старков В. В., Старостина Е. А., Волков В. Т., Вяткин А. Ф. Формирование локальных диэлектрических областей методом неоднородного химического травления через маску // Микроэлектроника. 2000. Т. 30. № 2. С. 1—6.
5. Starkov V. V., Starostina E. A., Vyatkin A. F. and Volkov V. T. Dielectric porous layer formation in Si and Si/Ge by local stain etching // Phys. Stat. Sol. (a). 2000. V. 182. P. 93—96.
6. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046—1048.
7. Aristov V. V., Starkov V. V., Shabel'nikov L. G. et al. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays // Opt. Commun. 1999. V. 161. P. 203—208.
8. Aristov V. V., Magnitskii S. A., Starkov V. V. et al. Silicon photonic bandgap structures. Controlling light pulses and beams // Laser Physics. 1999. V. 9. N 6. P. 1—6.
12. Van den Meerakker J. E. A. M., Elfrink R. J. G., Roozeboom F., and Verhoeven J. F. C. M. Etching of deep macropores in 6 in. Si wafers // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147 (7). P. 2757—2761.
13. Kooij E. S. and Vanmackelbergh D. Catalysis and pore initiation in the anodic dissolution of silicon in HF // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 44 (4). P. 1296.
14. Chazalviel J.-N., Wehrspohn R. B., Ozanam F. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding // Materials Science and Engineering. 2000. V. B69—70. P. 1.

*В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в №1–6, 2001 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

## АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

### Процессы агрегирования и структура микроагрегатов магнитных коллоидов

Номер проекта: 97-03-32119-а

Год предоставления отчета: 1997

Экспериментальная часть решенных в 1997 г. задач включает:

а) синтезирование около 50 образцов ферроколлоидов — с узким и широким распределением частиц по размерам, на жидких и твердых основах, от слабо- до высококонцентрированных;

б) выполнение с указанными образцами блока разных измерений: магнитных (статических, динамических, в скрещенных полях) и реологических.

Установлено следующее:

- данные по полидисперсности коллоидных частиц, полученные из магнитных и реологических измерений, хорошо согласуются друг с другом, если корректно учтены межчастичные взаимодействия и процессы агрегирования феррочастиц;
- даже в отсутствие поля в ферроколлоидах существуют цепочечные агрегаты с некомпенсированным магнитным моментом и числом частиц от двух до нескольких десятков.

В теоретическом разделе исследовалась анизотропия самодиффузии и градиентной диффузии феррочастиц во внешнем магнитном поле, обусловленная межчастичными взаимодействиями. Установлено, что появление анизотропии вызвано действием двух факторов: агрегированием частиц, связанным с короткодействующими электростатическими, ван-дер-ваальсовыми и сферическими взаимодействиями, и несферическим характером дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий.

К экспериментально-теоретическому блоку относится создание программы и проведение очень трудоемкого вычислительного эксперимента по методу Монте-Карло, позволившего проследить динамику кластерообразования с ростом магнито-дипольных взаимодействий и его влияния на макроскопические магнитные свойства коллоида.

### Нанокомпозитные материалы на основе дисульфида молибдена

Номер проекта: 97-03-33222-а

Год предоставления отчета: 1997

Изучены условия образования нанокомпозитных материалов, содержащих чередующиеся слои дисульфида молибдена и слои гидроксида 3d-металла  $M_x(OH)_{2x}MoS_2$  или двойного гидроксида 3d-металла и олова  $M_xSn_y(OH)_zMoS_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ), из монослоевых дисперсий  $MoS_2$  при их взаимодействии с солями металлов. Обоснован механизм формирования соединений этого типа в водной среде. Было определено влияние введения олова на структурную стабильность нанокомпозитов. Изучение структуры локального окружения атомов 3d-металлов  $M$  и  $Mo$  в нанокомпозитных материалах  $M_x(OH)_{2x}MoS_2$  методами EXAFS и XANES подтвердило сходство строения металлогидроксидных слоев нанокомпозитных материалов со слоями соответствующих слоистых гидроксидов  $M(OH)_2$ , а в слое  $MoS_2$  были выявлены структурные трансформации, сопровождающие образование нанокомпозитов. Исследование магнитных свойств нанокомпозитов с  $Co$  и  $Ni$  в интервале 5–300 К показало, что аналогично кристаллическим гидроксидам металлов внутри интеркалированного монослоя  $M(OH)_2$  реализуется ферромагнитное взаимодействие, а между слоями — антиферромагнитное взаимодействие, причем последнее существенно ослаблено по сравнению с кристаллическими гидроксидами.

Были получены новые нанокомпозитные материалы, содержащие трисфенантролиновые катионные комплексы металлов в матрице дисульфида молибдена  $[M(phen)_3]_xMoS_2$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ), и найдено, что C3 ось октаэдрических комплексов ориентирована перпендикулярно слоям матрицы. Методом гамма-резонансной спектроскопии показано, что  $Fe^{(II)}$  присутствует в соединениях в низкоспиновой форме, характерной для кристаллических комплексов  $Fe(phen)^{2+}$ , однако для комплексов в межслоевом пространстве наблюдается большее искажение октаэдрической симметрии, чем для их кристаллических аналогов.

Было впервые показано, что взаимодействие поверхностно-активных соединений  $\text{Me}_3\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{N}X$  ( $n$  от 12 до 18,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с монослоевыми дисперсиями  $\text{MoS}_2$  приводит к формированию упорядоченных нанокомпозитных материалов, в которых слои дисульфида молибдена разделены моносолями органических катионов  $\text{Me}_3\text{C}_n\text{H}_{2n} + 1\text{N}^+$ . Толщину органических слоев при этом, как было найдено, можно регулировать в широких пределах (от 5 до 28 Å).

## **Синтез, структура и электрохимия многокомпонентных литиевых сплавов в аprotонных органических электролитах и расплавленных солях**

Номер проекта: 97-03-32444-а

Год предоставления отчета: 1997

Разработан метод получения из паровой фазы при температуре 1200–1240 К тонких углеродных пленок, содержащих дисперсный кремний. Осаждение проведено на никелевых подложках пиролизом паров диметилхлорсилана или смеси толуол + диметилхлорсилан. Состав продуктов синтеза определен рентгенофазовым анализом, который помимо углерода и кремния показал присутствие следов карбида кремния и интерметаллида  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ , образовавшегося за счет реакции с никелевой основой. Литирование углеродных пленок проводилось электрохимически в растворах 1М перхлората лития в смеси пропиленкарбонат + диметоксиэтан (7:3) и в смеси пропиленкарбонат + диэтилкарбонат (1:1) в гальваностатическом режиме до достижения потенциала электрода 0,010 В по литиевому электроду сравнения. С помощью комплекса современных электрохимических методов определены важнейшие электрофизические характеристики литий-углеродных материалов, содержащих дисперсный кремний: количество лития, способного обратимо интеркалироваться-деинтеркалироваться в эти материалы; токи коррозии, свидетельствующие об устойчивости электрородов в аprotонных органических растворителях и защитных свойствах возникающих пассивирующих слоев. Впервые для этих объектов с помощью метода потенциостатического включения с компенсацией омической поляризации определены кинетические токи интеркаляции-деинтеркаляции лития и объяснена их природа, исходя из проводящих свойств пассивирующих слоев. Определены коэффициенты диффузии лития по углеродной и кремний-углеродной матрицам.

## **Самоорганизация поверхностных слоев полимеров**

Номер проекта: 97-03-32800-а

Год предоставления отчета: 1997

С использованием системы каучук СКЭПТ-40 – неионное поверхностно-активное вещество (ПАВ), моделирующей дифильный полимер, показано,

что перестройка поверхностного слоя в контакте с каплей воды протекает по кооперативному механизму, т. е. ПАВ адсорбируется не только на границе полимера с водной фазой, но и перед линией трехфазного контакта (ЛТК), причем с той же ориентацией молекул (полярными группами "наружу"). Такой характер "самоорганизации" поверхностного слоя приводит к локальному повышению свободной поверхностной энергии полимера вблизи ЛТК и обуславливает постепенное растекание капли.

Развита теория смачивания полярной жидкостью твердой подложки, дифильные молекулы которой (или их фрагменты) способны к "перевороту" (переориентации), в результате чего снижается свободная межфазная энергия. Показано, что в подобных системах динамическое смачивание (самоизвольное растекание капли) возможно только при наличии латерального взаимодействия между переворачивающимися молекулами (группами). С учетом этого механизма самоорганизации поверхностного слоя выведены уравнения, описывающие кинетику растекания капли.

Исследована реконструкция поверхностных слоев фотоокисленного полистирола при переводе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Установлено, что процесс самоорганизации поверхностного слоя существенно усложняется наличием ультратонкой жидкокаподобной пленки низкомолекулярных продуктов окислительной деструкции полистирола, способных как десорбироваться в газовую fazу, так и, возможно, растворяться в объеме полимера.

Завершены исследования поверхностной самоорганизации сетчатых эпоксиполимеров, формирующихся в присутствии реакционноспособных ПАВ (РПАВ). Развит полу количественный подход, описывающий динамику адсорбционного слоя РПАВ с учетом соотношения скоростей его реакции и диффузии и стеклования системы. Он позволил сформулировать и реализовать в эксперименте условия, обеспечивающие формирование высокоорганизованных адсорбционных слоев РПАВ, химически связанных с полимерной матрицей.

## **Получение и структурные исследования многокомпонентных полимерных пленок Ленгмюра—Блоджетт на основе хиральных мезогенных молекул**

Номер проекта: 97-03-32835-а

Год предоставления проекта: 1997

Исследована структура ЛБ пленок на основе мезогенных паразамещенных хиральных бифенилов М1 и М2, ахиральных фенилбензоатов М3, М4 и смесей М1–М3 до и после УФ полимеризации дифракционными методами (малоугловая рентгенов-

ская дифракция и электронография) и методом сканирующей туннельной микроскопии. Для интерпретации дифракционных данных использовалось структурное моделирование. Поведение монослоев на поверхности воды изучалось методом П—А изотерм, а их перенос на твердые подложки (кремний, графит, целлюлоза) — методами Блоджетт и Шеффера. Наши исследования показали, что П—А изотермы бифенилов и фенилбензоатов заметно различаются давлением коллапса и площадью на молекулу (более высокое давление и меньшая площадь у бифенилов). При УФ облучении монослои мономеров на водной поверхности показывают сильную усадку для бифенилов и слабую — для фенилбензоата М3. Усадка в монослоях смесей пропорциональна концентрации бифенила. После УФ полимеризации только монослои бифенилов и смеси с 75 %-ным содержанием бифенила показывают большую, чем исходные монослои, стабильность при поджатии. ЛБ пленки М2 и М3, полученные различными методами, имеют полярную Х-типа структуру с наклонной внутрислоевой молекулярной упаковкой и межслоевыми периодами, близкими к соответствующим периодам в объемных кристаллических фазах. Основное отличие — параллельная укладка молекул в ЛБ пленках и антипараллельная — в объемных фазах. М1, имеющий неполярную структуру в объемной кристаллической фазе, образует бислоевую неполярную ЛБ пленку независимо от способа ее формирования. ЛБ пленка смеси с 25 %-ным содержанием М1 имеет однослойевую полярную структуру, как у М3. В пленках смесей с 50 и 75 %-ным содержанием М1 наблюдается фазовое разделение. УФ облучение однокомпонентных ЛБ пленок мономеров (кроме М1, где происходят существенные изменения в структуре) может приводить лишь к небольшому увеличению периодичности (в этом проявляется влияние основной цепи на структуру). В ЛБ пленках смесей с фазовым разделением наблюдается перестройка бислоевой структуры компонента М1 в однослойевую при УФ облучении. Технология сборки ЛБ пленок из полимеризованных монослоев смесей, как показали исследования, имеет определенные преимущества перед УФ полимеризацией мономерных ЛБ пленок смесей, в которых может происходить фазовое разделение компонентов.

## **Создание и исследование прозрачных стеклокристаллических материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, на основе нанокристаллов шпинели**

Номер проекта: 97-03-33428-а

Год предоставления отчета: 1997

В соответствии с основной целью проекта, направленного на получение новых стеклокристаллических прозрачных материалов на основеnano-

кристаллов (НК) шпинелей, активированных оксидом кобальта, на первом этапе работы были определены области прозрачных ситаллов в трех силикатных системах: литиевой, магниевой и цинковой. Для магниевых систем, демонстрирующих наибольшее число выпадающих при ситаллизации кристаллических фаз, установлено, что наиболее перспективным для получения прозрачных ситаллов является выделение НК шпинели. Определены температурно-временные режимы двухстадийных термообработок для образования таких ситаллов. Исследованы составы цинковоалюмосиликатной системы с переменным содержанием диоксида титана и показано, что увеличение концентрации этого катализатора позволяет значительно повысить концентрацию НК шпинели при сохранении прозрачности ситалла. Введение диоксида титана (до 10 % мас.) в литиевосиликатную систему позволяет расширить область прозрачных ситаллов.

Комплексом рентгеновских и спектральных методов исследованы процессы фазовых превращений в титансодержащих стеклах указанных выше систем для трех модельных составов с близким содержанием основных компонентов. Обнаружено, что все исходные стекла имеют микронеоднородную структуру с размером неоднородностей в единицы нанометров. Показано, что процессы фазовых превращений на начальных стадиях термообработок протекают качественно аналогично во всех трех системах: происходит взаимодействие оксида алюминия и диоксида титана с образованием алюмотитановых комплексов, что вызывает фазовый распад стекла на две или три сосуществующие стеклофазы (содержащую титан и алюмосиликатную, распадающуюся при большой области ликвидации на высокосиликатную и высококатионную стеклофазы). Показано, что склонность титансодержащей аморфной фазы к кристаллизации возрастает с увеличением концентрации диоксида титана. Вхождение в состав стекла ионов Mg(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) стабилизирует алюмотитановые комплексы, препятствуя их распаду с образованием анатаза (кристаллической модификации диоксида титана).

Установлено, что именно в титансодержащей аморфной фазе, стабилизированной двухвалентными ионами, происходит формирование НК соответствующих шпинелей при последующих термообработках стекла. На базе проведенных исследований разработаны специальные составы и режимы термообработок, позволяющие сохранить НК шпинели при выделении основной кристаллической фазы и получить прозрачные ситаллы; определены оптимальные концентрации катализатора кристаллизации, при введении которого наблюдается максимальное количество НК шпинели.

Проведен синтез образцов, активированных оксидом кобальта, в цинковоалюмосиликатной системе модельного состава. Установлено, что в про-

цессе формирования прозрачных ситаллов на основе наноразмерных кристаллов гранита происходит вхождение ионов кобальта  $\text{Co(II)}$  в эти НК за счет замещения ионов  $\text{Zn(II)}$ . Путем анализа спектров поглощения показано, что в этом случае координация ионов  $\text{Co(II)}$  становится чисто тетраэдрической в отличие от смешанной координации  $\text{Co(II)}$  в стекле. Методом четырехфотонного рассеяния проведены измерения резонансной кубической восприимчивости при возбуждении в полосу поглощения  $\text{Co(II)}$  (580 нм) и установлено возрастание эффективности четырехвольнового взаимодействия, наблюдающееся по мере вхождения ионов  $\text{Co(II)}$  в НК гранита.

## Развитие теоретических и методических основ создания электрохимических сенсоров

Номер проекта: 97-03-33359-а

Год предоставления отчета: 1997

Целью данного проекта является развитие фундаментальных и методических аспектов электрохимических сенсоров состава, основанных на образовании и распределении заряженных комплексов металлов в двухфазных системах, т. е. прежде всего ионселективных электродов (ИСЭ), ионселективных полевых транзисторов (ИСПТ) и вольтамперометрии на границе двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНЭ).

Для решения выше сформулированной задачи предполагается сосредоточить усилия коллектива на проблемах дизайна ионофоров, исследования и моделирования реакций образования и распределения заряженных комплексов металлов с ионофорами и влияния объемных реакций на эти реакции.

В прошедшем году закончено исследование распределения диэтилдитиокарбаминатов и ацетилацетонатов металлов между водной и органической фазами. В рамках современной теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) получило объяснение изменение селективности распределения изоструктурных комплексов металлов.

Исследован индуцированный перенос ЩМ и ЩЗМ в присутствии дициклогексил-18-краун-6 (ДЦ18К6). Обсуждение экспериментальных результатов, а также литературных данных приводит к следующим выводам. Энергию потенциала распределения заряженных комплексов металлов с ионофорами можно условно разделить на неэлектростатическую и электростатическую. Неэлектростатическая часть так же, как и в случае нейтральных комплексов, обусловлена энергией образования полости, энергией образования водородных связей с гетероатомами комплекса и физическим взаимодействием молекул растворителя с поверхностью комплекса. Электростатическая часть зависит от заряда комплекса и потенциала на ГРДНЭ. Выбор адекватных моделей образования потенциала на ГРДНЭ определяется гидрофобностью ионо-

фора и концентрацией металла, ионофора и лиофильного реагента.

Исследование ИСЭ на основе подандов, представляющих собой структуры с линейной частью из оксиэтиленовых фрагментов ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) $n$  и концевыми комплексообразующими фосфорильными фрагментами, показало, что при увеличении числа линейных фрагментов селективность ИСЭ по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам (ЩМ и ЩЗМ) существенно меняется и при  $n = 3$   $\text{Ca/Va}$  селективность меняется на  $\text{Ba/Ca}$ . Объяснение селективности нашло в рамках теории Пирсона. Обнаружено, что селективность мембран в присутствии большого избытка лиофильных реагентов (тетрафенилбората натрия и тетра-*p*-хлорфенилбората калия) существенно меняется. Например, при использовании ионофора с  $n = 5$   $\text{Ba/Li}$  селективность меняется на девять порядков величины. Такое явление получило объяснение в рамках предположения, что потенциал на ГРДНЭ формируется не только за счет распределения свободных потенциалопределяющих комплексов металлов, но и за счет сорбции ионных ассоциатов.

Ранее нами была разработана технология получения двухслойных ИСПТ. Основная идея этого подхода состоит в последовательном нанесении на поверхность затвора полевого транзистора защитного слоя гребнеобразного полимера и затем на защитную пленку — второго слоя собственно ионселективных мембран. Полимерная пленка отличается хорошими адгезионными свойствами. Использование ее повышает продолжительность работы ИСПТ по крайней мере до четырех месяцев. Конструкция защищена свидетельством на изобретение (Н. Г. Ванифатова, Н. В. Исакова, Н. В. Колычева, Б. Ф. Мясоедов, В. Ю. Надь, О. А. Отмахова, О. М. Петрухин, Н. А. Платэ, Б. Я. Спиваков, Р. В. Тальрозе. № 2097755. БИ, 33, 1997, 4). В прошлом году закончена работа по созданию двухслойных ИСПТ и сенсоров на основе трансдьюсеров с керамической подложкой, покрытой серебром для определения золота в виде цианидоаурата. Сенсоры предназначены для анализа цианидных растворов золочения.

## Термоэлектрохимический импеданс на микроэлектродах

Номер проекта: 97-03-32050-а

Год предоставления отчета: 1997

Проведен анализ частотных спектров термоэлектрохимического импеданса (ТЭИ) вблизи равновесия. ТЭИ состоит из термодинамической (температурный коэффициент электрода сравнения, или теплota Пельтье) и кинетической (температурный коэффициент перенапряжения) составляющих, которые описываются различными частотными спектрами. Из рассчитанных годографов ТЭИ могут быть найдены энергия активации переноса заряда и диффузии, стационарная, начальная

и высокочастотная теплоты Пельтье, температурный коэффициент толщины и время релаксации диффузионного слоя. Получено выражение для теплоты образования поверхности идеально поляризованного электрода. На микроэлектродах разного диаметра исследованы предельные токи диффузии в обратимой системе ферри/ферроцианид в условиях неизотермического нагрева. При диаметре 20 мкм конвективный эффект соизмерим с температурным эффектом изменения коэффициента диффузии. На микроэлектроде диаметром 20 мкм из стационарных измерений для этой же системы определена константа скорости реакции электронного переноса (0,015 см/с). Это оказалось возможным из-за снижения диффузионных и омических ограничений на микроэлектроде по сравнению с макроэлектродом.

## **Строение, свойства и пути направленного формирования активных центров с заданной структурой и свойствами на поверхности твердых тел**

Номер проекта: 97-03-32428-а

Год предоставления отчета: 1997

Спектральными и квантовохимическими методами изучено строение, стабильность, и катализити-

ческая активность элементоорганических активных центров поверхности  $\text{SiO}_2$ , возникающих при направленной модификации поверхности алкильными соединениями В, Al, Zn и ареновыми соединениями Сг. Изучена зависимость числа данных центров на поверхности от температуры превращения поверхности  $\text{SiO}_2$ . Обнаружено, что для В- и Zn-органических группировок на поверхности характерна открытая структура активного центра с три- или бикоординированным атомом металла, в то время как Al-органические активные центры могут находиться на поверхности как в открытой (трикоординированной) конформации, так и в закрытой конформации четырехчленного цикла. Показано, что различная координация центрального атома приводит к различиям в адсорбционной способности и активности поверхностных элементоорганических центров различного строения. Оценены термодинамические и кинетические параметры возможных маршрутов внедрения адсорбированных молекул CO и  $\text{CO}_2$  в О-М связи поверхностных группировок с образованием поликарбонатных структур. Выработаны рекомендации по экспериментальному осуществлению каталитического поликарбонатного синтеза на химически модифицированной оксидной поверхности.

# **Новости нанотехнологий\***

### **Одноэлектронный прибор**

По сообщениям *Toshiba Corp.*, разработано первое в мире одноэлектронное устройство с зарядовой связью — одноэлектронный транзистор (SET), который работает при нормальных температурах.

Действие этого транзистора основано на эффекте кулоновской блокады, определяющего поведение электронов, находящихся в квантовой яме (точке). Размеры этой квантовой точки должны быть менее 10 нм (в диаметре), поэтому в современной технологии возникают трудности при реализации таких малых размеров.

Инженеры *Toshiba Corp.* для создания маленьких квантовых точек применили химическую обработку вместо литографии. Изготовление МОП-структур напоминает производство прибора на КНИ-подложке, так как используются щелочные растворы

для получения волнистой поверхности канала. Этот процесс формирует "зубчатый" нанометровый канал, состоящий из бритвоподобных вершин и трещиноподобных впадин шириной менее 2,5 нм. Функционирование впадин подобно функционированию изоляторов, поэтому электронам достаточно трудно проникнуть в них. А кремниевые пики напоминают так называемые "коридоры", по которым может транспортироваться только один электрон.

SET-устройство проявляет переключательные и накопительные функции. Его структура похожа на структуру МОП и состоит из истока, стока и затвора, что позволяет проводить формирование SET непосредственно с созданием КМОП-элементов.

Исследователи надеются, что *Toshiba Corp.* разработает прототип СБИС с функциональными блоками на основе SET и КМОП к 2010 г.

**13/04/01**

\*По материалам из Интернет.

и высокочастотная теплоты Пельтье, температурный коэффициент толщины и время релаксации диффузионного слоя. Получено выражение для теплоты образования поверхности идеально поляризованного электрода. На микроэлектродах разного диаметра исследованы предельные токи диффузии в обратимой системе ферри/ферроцианид в условиях неизотермического нагрева. При диаметре 20 мкм конвективный эффект соизмерим с температурным эффектом изменения коэффициента диффузии. На микроэлектроде диаметром 20 мкм из стационарных измерений для этой же системы определена константа скорости реакции электронного переноса (0,015 см/с). Это оказалось возможным из-за снижения диффузионных и омических ограничений на микроэлектроде по сравнению с макроэлектродом.

## **Строение, свойства и пути направленного формирования активных центров с заданной структурой и свойствами на поверхности твердых тел**

Номер проекта: 97-03-32428-а

Год предоставления отчета: 1997

Спектральными и квантовохимическими методами изучено строение, стабильность, и катализити-

ческая активность элементоорганических активных центров поверхности  $\text{SiO}_2$ , возникающих при направленной модификации поверхности алкильными соединениями В, Al, Zn и ареновыми соединениями Сг. Изучена зависимость числа данных центров на поверхности от температуры превращения поверхности  $\text{SiO}_2$ . Обнаружено, что для В- и Zn-органических группировок на поверхности характерна открытая структура активного центра с три- или бикоординированным атомом металла, в то время как Al-органические активные центры могут находиться на поверхности как в открытой (трикоординированной) конформации, так и в закрытой конформации четырехчленного цикла. Показано, что различная координация центрального атома приводит к различиям в адсорбционной способности и активности поверхностных элементоорганических центров различного строения. Оценены термодинамические и кинетические параметры возможных маршрутов внедрения адсорбированных молекул CO и  $\text{CO}_2$  в О-М связи поверхностных группировок с образованием поликарбонатных структур. Выработаны рекомендации по экспериментальному осуществлению каталитического поликарбонатного синтеза на химически модифицированной оксидной поверхности.

# **Новости нанотехнологий\***

### **Одноэлектронный прибор**

По сообщениям *Toshiba Corp.*, разработано первое в мире одноэлектронное устройство с зарядовой связью — одноэлектронный транзистор (SET), который работает при нормальных температурах.

Действие этого транзистора основано на эффекте кулоновской блокады, определяющего поведение электронов, находящихся в квантовой яме (точке). Размеры этой квантовой точки должны быть менее 10 нм (в диаметре), поэтому в современной технологии возникают трудности при реализации таких малых размеров.

Инженеры *Toshiba Corp.* для создания маленьких квантовых точек применили химическую обработку вместо литографии. Изготовление МОП-структур напоминает производство прибора на КНИ-подложке, так как используются щелочные растворы

для получения волнистой поверхности канала. Этот процесс формирует "зубчатый" нанометровый канал, состоящий из бритвоподобных вершин и трещиноподобных впадин шириной менее 2,5 нм. Функционирование впадин подобно функционированию изоляторов, поэтому электронам достаточно трудно проникнуть в них. А кремниевые пики напоминают так называемые "коридоры", по которым может транспортироваться только один электрон.

SET-устройство проявляет переключательные и накопительные функции. Его структура похожа на структуру МОП и состоит из истока, стока и затвора, что позволяет проводить формирование SET непосредственно с созданием КМОП-элементов.

Исследователи надеются, что *Toshiba Corp.* разработает прототип СБИС с функциональными блоками на основе SET и КМОП к 2010 г.

**13/04/01**

\*По материалам из Интернет.

## NTT Basic Research Laboratories

Пока ученые *Toshiba Corp.* переходят на новые рубежи в изучении SET-приборов, исследователи *NTT's Basic Research Laboratories* совершили многообещающий прорыв в области атомноразмерных схем путем создания одноэлектронного прибора с зарядовой связью (ПЗС). Этот прибор, состоящий из двух плотно упакованных МОП-кремниевых проводов по технологии КНИ, может работать как ПЗС и выполнять одноэлектронное детектирование. МОП представляет собой 15–20-нанометровые Т-образные кремниевые провода, соединенные с тремя большими электродами *n*-типа, состоящими из одного истока и двух стоков. ПЗС устройство захватывает небольшое число зарядов в кремниевом канале под каждым затвором и может перемещать заряды между двумя затворами.

Но наиболее важной особенностью прибора является то, что он не зависит от туннельных барьеров, которые до сих пор считались неотъемлемой частью одноэлектронных устройств.

Исследователи обнаружили, что прибор можно использовать также для подсчета точного числа зарядов в каждом кремниевом канале. Они надеются, что чувствительность прибора позволит им регулировать число запоминаемых зарядов.

**13/04/01**

[www.EETimes.com](http://www.EETimes.com)

## Наноразмерные строительные блоки

Исследователи фирмы *IBM* сообщили о том, что они увеличили производительность их транзисторов на основе нанотрубок за счет увеличения в 1000 раз пороговой силы тока, которую может пропускать транзистор.

Ученые собирают и размещают в заданном порядке эти углеродные строительные блоки, как в конструкторе, но только на атомном уровне. Они надеются использовать их в дальнейшем для создания электронных устройств размером с молекулу. Уже сейчас получены элементарные компоненты.

Нанотрубки могут помочь в решении двух проблем в разработке компьютерных чипов. С уменьшением размеров транзисторов увеличивается теплота, выделяемая ими. Поэтому нанотрубки — прекрасные проводники теплоты и, будучи прикрепленными к чипу, могут отводить теплоту подобно "кулерам". Уменьшение размеров транзисторов и толщины шин межсоединений способствует их выходу из строя. В этом случае нанотрубки могут достойно заменить проводники.

Исследователи уже создали второй тип транзистора, который позволяет манипулировать двоичными числами. Он построен на простой интегральной схеме и содержит массивы транзисторов из нанотрубок на кремниевой подложке. Конструируя транзистор, они кладут "спирали", содержащие от 50 до 100 нанотрубок каждый, на кремниевую подложку, имеющую электрические соединения. Затем прикладывают напряжение и пропускают большой электрический ток через отдельные трубы, что способствовало их отрыву и укладке. Похожей технологией можно перемещать концентрически вложенные нанотрубки, определяя их форму и электрические свойства.

[www.nanotechnews.com/nanotechnews/nano/topics/nanoscomputer](http://www.nanotechnews.com/nanotechnews/nano/topics/nanoscomputer)

**В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
И. И. Бобринецкий, Э. А. Сисаренко**

E-mail: [ukn@micee.ru](mailto:ukn@micee.ru)  
<http://www.nanoworld.org/russian/tef>

# В МИРЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Принципиальная возможность использования отдельных молекул как активных элементов микроэлектроники была высказана Фейнманом еще в 1957 году. Позднее он показал, что квантомеханические законы не являются препятствием в создании электронных устройств атомарного размера, пока плотность записи информации не превышает 1 бит/атом. Однако только с появлением работ Картера и Авирама стали говорить о молекулярной

электронике, как о новой междисциплинарной области, включающей физику, химию, микроэлектронику и компьютерную науку и ставящую своей целью перевод микроэлектроники на новую элементную базу — молекулярные электронные устройства.

В настоящее время молекулярная электроника является новым зарождающимся направлением научно-исследовательских работ, в которых происходит интенсивный поиск и становление основных концепций ее развития. Работы в молекулярной электронике могут развиваться в двух направлениях: в имитации и повторении базовых элементов с про-

## NTT Basic Research Laboratories

Пока ученые *Toshiba Corp.* переходят на новые рубежи в изучении SET-приборов, исследователи *NTT's Basic Research Laboratories* совершили многообещающий прорыв в области атомноразмерных схем путем создания одноэлектронного прибора с зарядовой связью (ПЗС). Этот прибор, состоящий из двух плотно упакованных МОП-кремниевых проводов по технологии КНИ, может работать как ПЗС и выполнять одноэлектронное детектирование. МОП представляет собой 15–20-нанометровые Т-образные кремниевые провода, соединенные с тремя большими электродами *n*-типа, состоящими из одного истока и двух стоков. ПЗС устройство захватывает небольшое число зарядов в кремниевом канале под каждым затвором и может перемещать заряды между двумя затворами.

Но наиболее важной особенностью прибора является то, что он не зависит от туннельных барьеров, которые до сих пор считались неотъемлемой частью одноэлектронных устройств.

Исследователи обнаружили, что прибор можно использовать также для подсчета точного числа зарядов в каждом кремниевом канале. Они надеются, что чувствительность прибора позволит им регулировать число запоминаемых зарядов.

**13/04/01**

[www.EETimes.com](http://www.EETimes.com)

## Наноразмерные строительные блоки

Исследователи фирмы *IBM* сообщили о том, что они увеличили производительность их транзисторов на основе нанотрубок за счет увеличения в 1000 раз пороговой силы тока, которую может пропускать транзистор.

Ученые собирают и размещают в заданном порядке эти углеродные строительные блоки, как в конструкторе, но только на атомном уровне. Они надеются использовать их в дальнейшем для создания электронных устройств размером с молекулу. Уже сейчас получены элементарные компоненты.

Нанотрубки могут помочь в решении двух проблем в разработке компьютерных чипов. С уменьшением размеров транзисторов увеличивается теплота, выделяемая ими. Поэтому нанотрубки — прекрасные проводники теплоты и, будучи прикрепленными к чипу, могут отводить теплоту подобно "кулерам". Уменьшение размеров транзисторов и толщины шин межсоединений способствует их выходу из строя. В этом случае нанотрубки могут достойно заменить проводники.

Исследователи уже создали второй тип транзистора, который позволяет манипулировать двоичными числами. Он построен на простой интегральной схеме и содержит массивы транзисторов из нанотрубок на кремниевой подложке. Конструируя транзистор, они кладут "спирали", содержащие от 50 до 100 нанотрубок каждый, на кремниевую подложку, имеющую электрические соединения. Затем прикладывают напряжение и пропускают большой электрический ток через отдельные трубы, что способствовало их отрыву и укладке. Похожей технологией можно перемещать концентрически вложенные нанотрубки, определяя их форму и электрические свойства.

[www.nanotechnews.com/nanotechnews/nano/topics/nanoscomputer](http://www.nanotechnews.com/nanotechnews/nano/topics/nanoscomputer)

**В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
И. И. Бобринецкий, Э. А. Сисаренко**

E-mail: [ukn@micee.ru](mailto:ukn@micee.ru)  
<http://www.nanoworld.org/russian/tef>

# В МИРЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Принципиальная возможность использования отдельных молекул как активных элементов микроэлектроники была высказана Фейнманом еще в 1957 году. Позднее он показал, что квантомеханические законы не являются препятствием в создании электронных устройств атомарного размера, пока плотность записи информации не превышает 1 бит/атом. Однако только с появлением работ Картера и Авирама стали говорить о молекулярной

электронике, как о новой междисциплинарной области, включающей физику, химию, микроэлектронику и компьютерную науку и ставящую своей целью перевод микроэлектроники на новую элементную базу — молекулярные электронные устройства.

В настоящее время молекулярная электроника является новым зарождающимся направлением научно-исследовательских работ, в которых происходит интенсивный поиск и становление основных концепций ее развития. Работы в молекулярной электронике могут развиваться в двух направлениях: в имитации и повторении базовых элементов с про-

стейшими функциями и создании молекулярных систем, хранение и обработка информации в которых будет осуществляться на уровне более высокого порядка, чем простейшие логические функции И, ИЛИ, НЕ. В любом случае разработка физических принципов функционирования устройств молекулярной электроники является одним из важных проблем, стоящих перед исследователями. Многообразие молекулярных систем подразумевает и многообразие физических принципов.

Отчет в истории становления молекулярной электроники, пожалуй, можно вести от работы Авирама и Ратнера, опубликованной в 1974 году, в которой предложен молекулярный ансамбль, состоящий из двух молекул, донора и акцептора, соединенных метиленовым мостиком. Этот молекулярный ансамбль, по замыслу авторов, должен выполнять функции диода.

Очень интересной и плодотворной концепцией, которую предложил Картер для построения молекулярных электронных устройств, является идея об использовании солитонного механизма передачи возбуждения по одномерным сопряженным молекулярным системам. Солитон представляет собой в данном случае дефектный участок структуры поликарбоната, нарушающий положение двойных и одинарных связей, но способный двигаться без потерь энергии вдоль цепочки, изменения порядок их чередования. Идея Картера заключается в том, что, включая в линейную сопряженную систему управляемые молекулярные группировки, можно управлять движением солитонов. С помощью фотоизомеризующейся группировки, встроенной в линейную сопряженную систему, можно управлять прохождением солитона.

Очень интересную молекулярную систему, проводимость которой управляет электрическим полем, предложил Авирам, а именно, две перпендикулярные полисопряженные цепочки, соединенные перемычкой. Эту систему удалось достаточно быстро синтезировать Тауру. Ожидается, что сконструированный молекулярный электронный переключатель должен работать следующим образом. При приложении внешнего электрического поля перпендикулярно полисопряженным цепочкам электрон может перемещаться через полисопряженную перемычку от одной цепи молекул к другой. При этом цепь, отдавшая электрон, становится электропроводящей. При изменении направления внешнего электрического поля проводящая цепь переходит в непроводящее состояние, а другая цепь становится проводящей.

С начала пионерских работ Авирама и Картера в основу молекулярной, точнее говоря внутримолекулярной электроники, положены определенные процессы, происходящие с участием одной молекулы или молекулярного ансамбля и реализующие функции полупроводникового диода или

транзистора. К настоящему времени спроектировано уже множество молекулярных систем, претендующих на роль новых диодов и транзисторов. Однако при практической реализации подобных идей возникает множество проблем. К наиболее сложным и принципиальным вопросам следует отнести проблемы, связанные с вводом и выводом информации на уровне одной молекулы или молекулярного ансамбля. Принципиальным моментом является также проблема надежности срабатывания одиночной молекулярной системы. Определенным выходом, как это предполагается многими исследователями, является использование оптических методов записи и считывания. Именно в этом направлении имеется определенный прогресс.

В частности, в исследовательском Центре молекулярной электроники фирмы IBM создан молекулярный вентиль, идентичный типичному полупроводниковому вентилю. Входы представляют собой молекулы красителя цианина, соединенные с молекулами хиона. Функциональной молекулой вентиля является молекула порфирина. Выходом вентиля служит молекула хромафора. Размеры структуры молекулярного вентиля составляют менее одной сотой от размеров наименьшего теоретически возможного полупроводникового вентиля.

Молекулярный вентиль работает следующим образом. При попадании света соответствующей частоты на один из входов (A или B) будет генерироваться электрон в молекуле цианина. Этот электрон перемещается из циановой молекулы через хионовую в молекулу порфирина. Если в молекулу порфирина попадает один электрон, это не дает эффекта. Если же в молекулу порфирина приходит электрон от каждого входа, то молекула порфирина вытолкнет электрон в выходную молекулу хромафора. Состояние выходного хромафора можно идентифицировать лазером. Специалисты фирмы IBM считают, что на основе молекулярного вентиля можно построить все логические элементы вычислительного устройства — триггеры, счетчики и т. д.

Сейчас, да видимо и в ближайшее время, трудно говорить о создании молекулярных электронных устройств, работающих на основе функционирования одиночных молекул, но реально можно будет использовать молекулярные системы, в которых внутримолекулярные эффекты имеют макроскопическое проявление. Такие материалы можно назвать "интеллигентными материалами".

В основу одного из возможных вариантов конструирования "интеллигентных материалов", по нашему мнению, может быть положен эффект структурной электронной неустойчивости одномерных молекулярных систем. Использование этого эффекта позволит создать материалы, изменяющие свою проводимость в широком диапазоне под действием "внешних полей" (электрических и магнитных полей, электромагнитного излучения раз-

личной частоты, внешнего давления, а также химических веществ).

Явление структурной неустойчивости одномерной проводящей цепочки было предсказано теоретически Пайерлсом в 1933 г. В его теории утверждается, что одномерный металл при температурах, близких к нулю, неустойчив относительно структурной перестройки и подвержен переходу металла — диэлектрик, приводящему к удвоению периода решетки. При этом в рамках зонной модели твердого тела зона проводимости расщепляется на две зоны, разделенные диэлектрической щелью. При наличии этой щели мы имеем вместо металла диэлектрик или полупроводник. Пайерловский переход является энергетически выгодным, так как происходит с понижением полной энергии решетки.

Классическим примером Пайерловского диэлектрика является полиацетилен (ПА), а также родственные ему полисопряженные полимеры. Полиацетилен, как известно, можно легко перевести из диэлектрического состояния с удельной проводимостью на уровне  $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , в состояние, близкое к металлическому состоянию с проводимостью на уровне  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , посредством его допирования положительными или отрицательными ионами. В зависимости от степени допирования можно получить произвольное значение проводимости, а именно, если концентрация донанта выше 1 %, полиацетилен обладает полупроводниковыми характеристиками; если концентрация превышает 6 %, полиацетилен имеет свойства, характерные для металла — металлическим блеском и высокой проводимостью, не зависящей от температуры, и т. д.

Воздействовать на квазиодномерную систему можно не только с использованием механизмов интеркалирования, но и за счет определенных активных молекулярных ансамблей, либо находящихся в непосредственной близости с Ван-дер-Вальсовским взаимодействием, либо химически связанных с молекулами, образующими одномерный ансамбль. Важнейшей характеристикой этих активных молекул является изменение их электронной структуры (перераспределение электронной плотности) при внешних воздействиях. Такими воздействиями могут быть электрическое или магнитное поле, электромагнитное излучение, давление или химические вещества.

Роль активных молекул заключается в усилении влияния внешних воздействий на одномерную систему электронов. Количество активных молекул в одномерной системе подбирается из условия эффективного управления проводимостью моле-

кулярных устройств. Аналогично формулируется вариант, когда система переходит из проводящего состояния в диэлектрическое. Естественно, что в определенном диапазоне внешних воздействий проводимость может принимать и промежуточные значения. Таким образом, основным функциональным элементом при использовании эффекта Пайерловской неустойчивости в молекулярной электронике может являться фрагмент одномерной молекулярной системы.

Предлагаемые молекулярные устройства состоят в действительности, по крайней мере, из двух элементов: непосредственно одномерной молекулярной системы, являющейся своего рода считающим элементом, и некого чувствительного спускового элемента. Практически все ранее предложенные модели одномолекулярных устройств могут быть использованы в устройствах как спусковые элементы. Естественно, молекулярное устройство такого квантового усилителя может включать не только два, но и большее число каскадов. В частности, одним из таких усиливающих каскадов может выступать Ян-Теллеровский центр. Этот центр может быть включен в цепочку, связывающую чувствительный молекулярный спусковой элемент с одномерной системой, т. е. в цепочку последовательных структурных преобразований, инициирующих изменение параметров Ян-Теллеровского центра с последующей передачей его реакции на изменение структурных параметров элементов уже одномерной системы. Это, несомненно, должно повысить чувствительность всей системы и понизить требование к управляющим воздействиям. Очевидно, что максимальная чувствительность такого усилителя к состоянию отдельных молекулярных группировок или ионов, входящих в состав или в ближайшее окружение одномерной системы, будет наибольшим в критической области неустойчивости, которая может рассматриваться как рабочая зона молекулярного устройства.

Этот принцип позволяет создать активный материал, макроскопические свойства которого чувствительны к микроскопическим изменениям структуры молекул, вызванными внешними управляющими воздействиями. Поскольку механизм таких преобразований базируется на квантовом явлении, то тепловые и скоростные ограничения отступают на задний план, при этом минимально допустимый размер устройства может быть уменьшен до 5–10 нм.

**Ю. Г. Кригер, д-р физ.-мат. наук,  
И. К. Игуменов, д-р хим. наук, проф.  
Институт неорганической химии СО РАН  
(г. Новосибирск)**