

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 531.768.082.14

Е. А. Мокров, канд. техн. наук,
А. А. Папко, канд. техн. наук,
ФГУП НИИ физических измерений (г. Пенза)

АКСЕЛЕРОМЕТРЫ НИИ ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ — ЭЛЕМЕНТЫ МИКРОСИСТЕМОТЕХНИКИ

Представлены результаты исследований, проведенных в процессе создания серийных образцов акселерометров на основе технологий объемной микромеханики. Рассмотрены варианты исключения влияния эффекта прилипания и контактных деформаций на работоспособность и метрологические характеристики акселерометра. Описаны энергетические соотношения, являющиеся основой для математического моделирования характеристик акселерометров в процессе разработки и эксплуатации, а также особенности решения проблемы метрологического обеспечения производства.

Введение

За более чем 40-летний период существования НИИ физических измерений (НИИФИ) его сотрудниками разработано несколько поколений акселерометров различных типов и назначения. Их общей характеристикой являются:

- аналоговый выход в виде напряжения постоянного тока, изменяющегося в пределах (0—6) или (0 ± 3) В;
- широкая номенклатура амплитудных и частотных диапазонов измерений;
- сохранение метрологических характеристик при воздействии мощных вибрационных помех;
- высокая механическая устойчивость, обусловленная особенностью эксплуатации на изделиях РКТ;
- возможность обеспечения питания электронных устройств от напряжения постоянного тока (27_{-4}^{+7}) В.

Акселерометры, разработанные НИИФИ, относятся к средствам измерений с нормируемыми по ГОСТ 8.009 метрологическими характеристиками. В отличие от многих отечественных аналогов они имеют нормированные динамические характеристики. Терминология, используемая в разработках акселерометров НИИФИ, соответствует ГОСТ 18995 и РМГ 29-99, выпущенным взамен ГОСТ 16263.

Методология построения аппаратуры НИИФИ соответствует концепциям, разработанным кафедрой ИИТ СПбГТУ в начале 70-х годов [1, 2] и уточненным в многочисленных публикациях сотрудников предприятия [3—4]. В соответствии с ними датчики НИИФИ представляют собой измерительную цепь прямого или уравнивающего преобразования с чувствительным элементом на ее входе. Наиболее распространенным методом анализа при разработке акселерометров является исследование передаточной функции, составленной на основе математических моделей узлов измерительной цепи, адекватность которых подтверждается экспериментально в процессе разработки каждого датчика.

С середины 70-х годов на предприятии в разработку полупроводниковых датчиков давления и емкостных акселерометров внедрены технологии микроэлектроники. Необходимость дальнейшего совершенствования чувствительных элементов датчиков на основе кремния потребовала отработки и использования технологий объемной микромеханики. Эти технологии явились базой для проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок микромеханических акселерометров, которые обоснованно относят к первой десятке "традиционных" изделий микросистемотехники.

Первая НИР по разработке микромеханических акселерометров была завершена в НИИФИ в 1988 г. От известных ранее эти микромеханические акселерометры отличались простотой конструкции чувствительного элемента, представляющего собой дифференциальный микроконденсатор, подвижная обкладка которого получена анизотропным травлением монокристаллического кремния, а неподвижные — напылением металла на стекле. Соединение пластин между собой осуществлялось методом электростатической сварки. Важным достоинством таких чувствительных элементов является возможность совмещения в дифференциальном конденсаторе функции датчика перемещения и обратного электростатического преобразователя. Впервые результаты НИР докладывались в 1989 г. на семинаре "Вибрационная техника" [5].

При проведении исследований было установлено, что по функциональным возможностям, предусматривающим измерение ускорений в пределах от единиц до десятков тысяч м/с^2 , целесообразно использование сочетания технологий объемной микромеханики с технологиями тонких пленок. В 1989 г. совместно с НИИ вакуумной техники была проведена НИР по разработке микромеханического акселерометра на основе ионно-имплантированных

пленок. К числу недостатков подобного устройства можно отнести сложные методы конструктивного совмещения пленки с опорными элементами и уменьшения напряженного состояния пленки. Последовавшие затем экономические трудности не позволили довести работу до конца, но идея создания подобного устройства успешно реализована позднее фирмой *Analog Devices* на технологиях поверхностной микромеханики.

Несмотря на использование, казалось бы, хорошо отработанных технологий и простоту конструкции путь к серийному выпуску микромеханических акселерометров оказался достаточно сложным не только в России, но и у таких известных фирм, как *Endevco*, *Motorola*, *Sagem*, *CSEM* и др. Необходимо было решить следующие проблемы:

- исключение эффекта прилипания;
- уменьшение остаточных напряжений в кремниевых деталях, возникающих в процессе их изготовления;
- уменьшение контактных деформаций, возникающих при сборке чувствительных элементов и установке его в корпус;
- метрологическое обеспечение их производства.

По имеющейся информации в настоящее время серийные образцы объемных микромеханических акселерометров выпускаются фирмами *Endevco* (MSA 100), *Motorola* (ХММАС), *НИИФИ* (АЛЕ 049, АЛЕ 050), *Темп-Авиа* (АТ 1105). Акселерометры MSA 100 и АЛЕ 050 представляют собой приборы уравнивающего преобразования. Параметрический ряд диапазонов измерений акселерометров АЛЕ 049 формируется из приборов уравнивающего и прямого преобразования. Акселерометры фирм *Motorola* и *Темп-Авиа* являются приборами прямого преобразования.

Авторы считают, что серийное производство микромеханических акселерометров в НИИФИ стало возможным благодаря наличию совокупности необходимых технологических процессов и оборудования, владению методологией их создания и последовательному решению проблем, возникающих по ходу разработки и изложение сути которых является целью настоящей статьи.

Исключение эффекта прилипания

Эффект прилипания является первым из ряда эффектов, приводящих к потере элементарного функционирования микромеханического акселерометра и исключающего не только возможность эксплуатации прибора, но и проведение его исследований. Эффект прилипания подвижной пластины дифференциального конденсатора к одной из неподвижных возникает при включении напряжения питания или после воздействия ускорения, превышающего диапазон измерений. Простое включение — выключение питающего напряжения и

уменьшение измеряемого ускорения не устраняют эффекта прилипания.

Исследование прочности адгезионной связи, полученной при прилипании, показало, что она значительно выше той, которая определяется гравитационными силами и силами Ван-дер-Ваальса. Подробное исследование соотношений указанных сил для микромеханических акселерометров представлено в работе [6].

До настоящего времени нет единого объяснения физики процесса адгезии, но, с точки зрения авторов статьи, предположение об электростатической природе этого явления позволило определить методы его исключения. Согласно этому предположению, на границе соединения двух поверхностей образуются контактные двойные электрические слои и возникают множественные микроконденсаторы с зазором, значение которого находится в пределах высоты микрошероховатости поверхностей до размеров молекул. Для разрыва полученной связи необходимо совершить работу, затрачиваемую на разделение пластин микроконденсаторов. Сила взаимодействия пластин микроконденсатора на единицу площади

$$F = 2\pi\sigma^2,$$

где σ — плотность заряда обкладки, оцениваемая величиной $\approx 10^4 \text{ г}^{1/2} \text{ см}^{1/2} \text{ с}^{-1}$ [6]. При площади прилипания пластин 3 мм^2 сила адгезии может достигать 200 Н. Для разрыва адгезионной связи необходимо создать между обкладками конденсатора электрическое поле с произведением приложенных к обкладкам потенциалов, равным 200 В, что невыполнимо в акселерометрах, где каждое из них не превышает 12 В. Исследованиями определено, что из известных способов уменьшения прилипания (ионизация зазора между обкладками, подбор материала изоляторов, увеличение жесткости подвеса, схемные решения, обеспечивающие стекание наведенных зарядов) более приемлемым и эффективным оказался метод, основанный на уменьшении площади прилипания. В чувствительных элементах акселерометров АЛЕ 049, АЛЕ 050 для уменьшения площади прилипания и силы адгезии предусмотрены микроребра. При этом адгезионная связь устраняется после снятия перегрузки или при включении питающего напряжения за счет действия электромеханической обратной связи акселерометра. Данное решение защищено патентом РФ в 1993 г. [7]. Результаты исследований по исключению прилипания докладывались авторами на первой международной конференции по микросистемотехнике, проведенной в Санкт-Петербурге в 1993 г. [8].

Уменьшение влияния контактных напряжений

В работе [6] показано, что нестабильность смещения нуля акселерометров является функцией

уровня контактных напряжений и степени их передачи на упругий подвес. Контактные напряжения возникают в местах крепления опорных элементов. Известно, что при условии упругих деформаций перемещение поверхности детали связано с площадью контакта S и давлением на контакт формулой Буссинеска:

$$y = \frac{1}{\pi} \frac{1-\nu^2}{E} \int_S \frac{PdS}{r} = k \int_S \frac{PdS}{r}, \quad (1)$$

где y — перемещение поверхности; E — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; P — давление на контакт; r — расстояние от точки приложения сосредоточенной силы до заданного сечения.

Напряжение в j -месте стыка упругих перемычек и опорных элементов σ_{dj} может быть определено из формулы (1) при условии упругих деформаций и учета того, что деформация $\varepsilon = y/y_0$, где y_0 — толщина опорного элемента, а напряжение $\pi = \varepsilon E$:

$$\sigma_{dj} = \frac{1-\nu^2}{y_0} \int_S \frac{PdS_j}{r}. \quad (2)$$

Из формулы (2) по отношению напряжений в заданных сечениях может быть найден коэффициент ослабления контактных напряжений, который определяется удаленностью места заделки упругого подвеса от силового контакта. Чувствительность конструкции к контактным напряжениям при условии равного давления на контакты можно определить из уравнения (2):

$$\frac{\sigma_{dj}}{P} = \frac{1-\nu^2}{y_0} \int_S \frac{dS_j}{r}. \quad (3)$$

Идеальным решением проблемы ослабления влияния контактных деформаций можно было бы считать прочное соединение деталей в образующих плоскость трех точках, площадь контактов в которых бесконечно мала. Даже в этом случае при уменьшении геометрических размеров сопрягаемых деталей возрастает влияние контактных напряжений на нестабильность метрологических характеристик.

На основании проведенного исследования разработана конструкция чувствительных элементов, в которой влияние контактных напряжений уменьшено за счет выполнения в кремниевом опорном элементе специальных выемок, уменьшающих не только площадь контакта, но и передачу напряжения на упругие перемычки. Решение защищено патентом РФ в 1993 г. [9]. Чувствительный элемент акселерометров АЛЕ 049, АЛЕ 050, разработанный с учетом проведенных исследований, показан на рис. 1. Результаты представленного анализа использованы также при разработке конструкции корпусов и элементов крепления к ним чувствительных элементов.

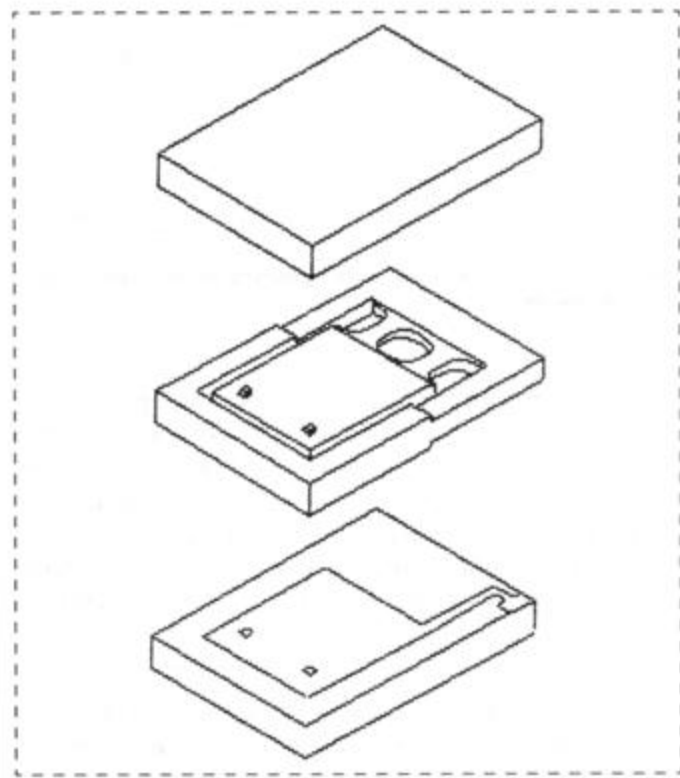


Рис. 1. Чувствительный элемент акселерометров АЛЕ 049, АЛЕ 050

Исследование энергетических соотношений

Взаимодействие механических и электрических параметров акселерометров происходит на основе энергетического обмена между его узлами. Качество процесса обмена энергией влияет на выполнение требований к метрологическим характеристикам, конструкции, а также на согласованную работу электромеханических узлов акселерометра. В этой связи исследование энергетических соотношений является одним из важнейших этапов разработки. Оно предусматривает разработку уравнения связи между измеряемыми и преобразуемыми механическими параметрами с выходными электрическими. Примером такого уравнения связи может служить передаточная функция акселерометров, предполагающая наличие структурной схемы с математическим описанием работы ее отдельных узлов (рис. 2).

Передаточная функция акселерометра $W(p)$, составленная согласно схеме рис. 2 в соответствии с правилами автоматического регулирования, определяется выражением

$$W(p) = \frac{U(p)}{a(p)} = \frac{m}{\beta K_{y\beta}} \frac{1}{\frac{p^2}{\omega_{0эл}^2} + 2D \frac{p}{\omega_{0эл}} + \frac{C_{мех}}{K_c K_{упт} \beta K_{y\beta}} + 1}, \quad (4)$$

где $U(p)$, $a(p)$ — изображения выходного и входного сигналов соответственно; p — оператор прямого

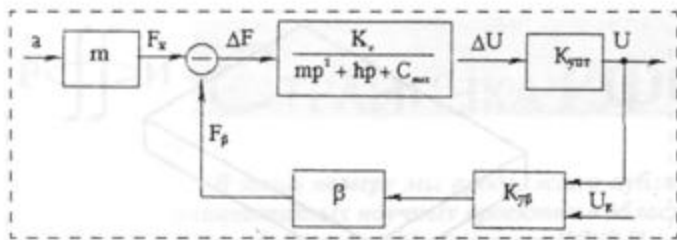


Рис. 2. Структурная схема акселерометра уравнивающего преобразования

преобразования Лапласа; m — масса инерционного элемента; $C_{мех}$ — механическая жесткость упругих кремниевых перемычек; $K_c, K_{упт}, K_{уβ}, β$ — коэффициенты преобразования датчика перемещения, усилителя постоянного тока, усилителя в цепи отрицательной обратной связи и электростатического обратного преобразователя соответственно;

$\omega_{0эл} = \sqrt{\frac{K_c K_{упт} \beta K_{уβ}}{m}}$ — собственная частота подвеса, обусловленная действием электростатической обратной связи; $D = h/(2m\omega_0)$ — относительный коэффициент газового демпфирования; $\omega_0 = \sqrt{\omega_{0эл}^2 + \omega_{0мех}^2}$ — полное значение собственной частоты; $\omega_{0мех} = \sqrt{C_{мех}/m}$; h — абсолютный коэффициент газового демпфирования.

После стандартных преобразований уравнения (4) получим уравнение, описывающее амплитудно-частотную характеристику (АЧХ) акселерометра:

$$K(\omega) = \frac{m}{\beta K_{уβ}} \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{\omega_{0мех}^2}{\omega_0^2}\right)^2 + 4D^2 \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}} \quad (5)$$

С учетом того, что модуляция начальных значений емкостей дифференциального конденсатора под действием измеряемого ускорения не превышает 1 %, уравнение (5) для $\omega = 0$ можно записать в виде

$$K(\omega = 0) = K_0 = \frac{m}{\beta K_{уβ}} \frac{1}{1 + \frac{\omega_{0мех}^2}{\omega_{0эл}^2}} = \frac{mx_0}{2\beta C_0 EK_{уβ}} \frac{1}{1 + \frac{\omega_{0мех}^2}{\omega_{0эл}^2}} \quad (6)$$

В этом случае предельное значение диапазона измерений, реализуемое микромеханическими ак-

селерометрами и определяемое из формулы (6) с учетом $a = U/K_0$, равно

$$a = \frac{2C_0}{mx_0} UEK_{уβ} \frac{1}{1 + \frac{\omega_{0мех}^2}{\omega_{0эл}^2}} = \frac{2\varepsilon}{\gamma(h - 2x_0)x_0} UEK_{уβ} \frac{K\beta + 1}{K\beta} \quad (7)$$

где C_0, x_0 — начальные емкость и зазор между обкладками дифференциального конденсатора соответственно; E — опорные напряжения, подключаемые к неподвижным обкладкам; U — напряжение, пропорциональное измеряемому ускорению и подключаемое к подвижной обкладке через усилитель цепи отрицательной обратной связи акселерометра; ε — диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; γ, h — плотность и толщина исходной пластины кремния; $K\beta$ — глубина отрицательной обратной связи, равная произведению коэффициентов преобразования узлов цепи уравнивания.

Первый множитель формулы (7) отражает конструктивно-технологические возможности акселерометра, второй — схемные, зависящие от напряжения питания.

Для внедренных в НИИФИ технологий объемной микромеханики минимальные значения h и x_0 составляют 200 и 5 мкм соответственно. При этом для напряжения питания ± 5 В предельное значение диапазона измерений составит 30–90 м/с², а для ± 12 В — 100–200 м/с². Для оценки ожидаемых значений нелинейности функции преобразования значения C_0 и x_0 заменяются в формуле (7) на их текущие значения $C = C_0 \pm \Delta C, x = x_0 \pm \Delta x$. При этом максимальное значение нелинейности γ_n может быть определено согласно [6] по формуле

$$\gamma_n = \frac{U_{max}^2}{x_0 EK_c K_{упт}}$$

Измерительная цепь микромеханических акселерометров прямого преобразования, как правило, реализуется на дискретно-аналоговых схемах.

Их выбор обусловлен необходимостью совместности с чувствительным элементом по массогабаритным и метрологическим характеристикам. В данном случае измерительная цепь содержит усилитель заряда и дискретный интегратор с последовательным ПК-эквивалентом резистора. Емкостный дифференциальный преобразователь питается от источников постоянного опорного напряжения $\pm E$, подключаемых к его конденсаторам с частотой дискретизации $1/T_0$, что снимает проблемы создания высокочастотного стабильного генератора.

Усилитель и интегратор охвачены глубокой отрицательной обратной связью, обеспечивающей высо-

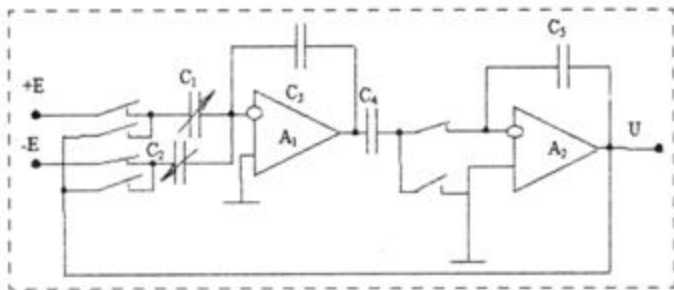


Рис. 3. Измерительная цепь акселерометра на ПК-схемах

кие метрологические характеристики схемы (рис. 3). Отличительной особенностью ПК-схем являются также их хорошие шумовые характеристики.

Коэффициент преобразования ПК-схемы, определяемый из условия равновесия зарядов, вычисляется по формуле

$$K = \frac{U_{\text{ВЫХ}}}{\gamma_x} = E_0 \frac{C_1 - C_2}{C_1 + C_2}, \quad (8)$$

где γ_x — относительное изменение емкостей C_1, C_2 дифференциального микроконденсатора под действием измеряемого ускорения.

Уравнение (8) показывает, что ПК-схемой реализован алгоритм работы мостовой измерительной цепи с присущими ей высокими линейностью и стабильностью. Структурная схема акселерометра на ПК-схемах представлена на рис. 4.

Передаточная функция акселерометра на ПК-схемах описывается в z -форме методом анализа, основанном на законе сохранения зарядов. Исследование передаточной функции акселерометра $W(z)$ возможно только на основе эквивалентной передаточной функции $W(p)$. Для этого оператор z заменяется оператором p по методам билинейного преобразования, инвариантных характеристик, прямой или обратной разности. Оценка адекватности z и p -моделей показала, что наиболее приемлемой является аппроксимация по методу прямой разности, где $z \approx (1 + pT_0)$.

В соответствии со схемой рис. 4 эквивалентная передаточная функция акселерометра (в p -форме) описывается уравнением

$$W(p)_{\text{эkv}} = \frac{U(p)}{a(p)} = \frac{m E_0 A}{x_0} \frac{1 + pT_0}{(mp^2 + hp + C_{\text{мех}})(A + pT_0)}, \quad (9)$$

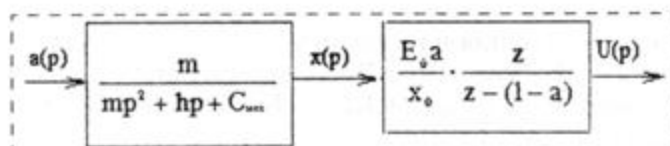


Рис. 4. Структурная схема акселерометра на ПК-схемах

$$\text{где } A = \frac{C_3}{C_1 + C_2} \frac{C_4}{C_5}.$$

Согласно формуле (9), диапазон измерений и коэффициент преобразования зависят от соотношения величин $m, E_0, x_0, A, C_{\text{мех}}$ и практически не ограничиваются "сверху", что позволяет строить на ПК-схемах акселерометры прямого преобразования с диапазонами измерений значительно больше $\pm 100 \text{ м/с}^2$ при значениях параметров $\omega_{0 \text{ мех}} = (6-20)10^3, T_0 = 0,0002 \text{ с}$ и $x_0 = (5-15)10^{-6} \text{ м}$. Динамические характеристики акселерометров определяются такими параметрами чувствительного элемента, как начальный емкостный зазор, масса инерционного элемента и жесткость подвеса.

Измерительные цепи акселерометров выполнены по гибридно-пленочной технологии и помещены вместе с чувствительным элементом (ЧЭ) в герметичный корпус. Электрически и конструктивно акселерометры совмещаются с сопрягаемыми устройствами посредством разъемов и резьбовых соединений.

Разрешающая способность

Микромеханические акселерометры значительно уступают прецизионным акселерометрам по шумовым характеристикам, которые косвенно могут характеризоваться предельно достижимым значением разрешающей способности как функции тепловых шумов. Согласно [6], это значение определяется по формуле

$$a_{\text{min}} = 3,74 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{C_{\text{мех}} K \beta}{m}} \left(\frac{1}{A_{f \text{ max}}} \right),$$

где $A_{f \text{ max}}$ — экстремум АЧХ акселерометра.

Вследствие миниатюризации механического подвеса микромеханических акселерометров значения собственных частот оказываются на два порядка выше, чем у прецизионных типа QA, MA, ALE, масса инерционного элемента меньше на два-три порядка. Кроме этого возрастает влияние контактных напряжений на шумовые характеристики. Это приводит к ухудшению разрешающей способности, увеличению порога чувствительности и собственных шумов, а также к значительной погрешности оценки нелинейности функции преобразования и температурных характеристик микромеханического акселерометра. Влияние шумов особенно заметно у акселерометров с широкими частотными диапазонами измерений. По результатам, полученным в НИИФИ, и публикациям фирмы CSEM [10] определено, что из-за неудовлетворительного соотношения "сигнал-шум" акселерометры с частотным диапазоном измерений 0—256 Гц имеют нелинейность функции преобразования до 3% на начальных участках шкалы, в то время как на участках свыше 1/3 шкалы она составляет 0,05%.

Качество процесса измерений с применением микромеханических акселерометров может быть улучшено за счет дальнейшей обработки сигнала, например, с применением сигма-дельта-модуляции.

Метрологическое обеспечение производства и испытаний

Серийное производство линейных акселерометров в НИИФИ обеспечено необходимым градуировочным и испытательным оборудованием. В достаточном количестве имеются поворотные платформы на основе оптических делительных головок отечественного и зарубежного производства, ротационные установки (центрифуги) ТЕМП-2, ДЦ-1, электродинамические вибростенды, стандартизованные электронные средства измерений.

В сферу распространения метрологического обеспечения в НИИФИ входят не только задачи подтверждения метрологических характеристик готовых изделий, но и процессы производства, начиная с самых ранних стадий изготовления. При этом контроль параметров всех узлов акселерометров, кроме чувствительного элемента, не вызывает особых трудностей. Сложность оценки качества чувствительного элемента объясняется невозможностью контроля геометрических размеров деталей и сборок. Косвенная оценка параметров чувствительного элемента по значению электрических емкостей невозможна из-за существенного влияния паразитной электростатической силы, возникающей между обкладками конденсатора при измерении. Например, эта сила при $m = 3 \cdot 10^{-6}$ кг, $x_0 = 5$ мкм, $C_0 = 10$ пФ и амплитуде напряжения, прикладываемого к обкладкам конденсатора при измерении

его емкости $U = 10$ В, составляет $F_{\text{п}} = \frac{C_0 U^2}{4x_0} =$

$= 25 \cdot 10^{-6}$ Н. Инерционная сила, измеряемая акселерометром при воздействии ускорения 10 м/с^2 , составляет $10m = 30 \cdot 10^{-6}$ Н. При таком измерении чувствительный элемент теряет работоспособность из-за поджатия подвижной обкладки к одной из неподвижных. Влияние паразитной силы $F_{\text{п}}$ может быть уменьшено при одновременном измерении емкостей дифференциального конденсатора, но и в этом случае в схемах прямого преобразования эффект не устраняется при различии параметров плеч дифференциального конденсатора.

В связи с изложенным в НИИФИ для решения задачи метрологического обеспечения используется метод оценки качества чувствительного элемента по совокупности параметров $\frac{mx_0}{C_0}$ с использова-

нием измерительной цепи уравновешивающего

преобразования, в которой влияние паразитных сил уменьшено за счет действия отрицательной обратной связи (см. рис. 2). В этом случае выходное напряжение цепи с контролируемым чувствительным элементом в статическом режиме согласно уравнению (7) может быть записано в виде

$$U = \frac{a}{D} \frac{mx_0}{C_0} \frac{K\beta}{1 + K\beta}, \quad (10)$$

где D — параметр цепи, устанавливаемый при регулировке схемы и не зависящий от характеристик чувствительного элемента.

Искомые параметры чувствительного элемента могут быть определены из формулы (10) в виде

$$\frac{mx_0}{C_0} = D \frac{U}{a} \frac{K\beta + 1}{K\beta} = \frac{DK_0}{K_k}. \quad (11)$$

Процесс оценки параметров x_0 , C_0 , m с использованием формулы (11) можно считать достоверным при известном значении третьего множителя. Анализ структурной схемы (см. рис. 2) показывает, что его величина есть не что иное, как характеристика, обратная чувствительности акселерометра K_k к сигналу калибровки U_k , вводимому на вход усилителя отрицательной обратной связи от внешнего источника сигнала.

Результаты проведенных исследований используются при разработке устройства для контроля параметров чувствительного элемента акселерометров АЛЕ 049 и АЛЕ 050 на всех стадиях его производства, а также применяются при разработке методик выполнения измерений.

Степень подтверждения результатов исследований

Результаты исследований, проводимых в процессе создания микромеханических акселерометров, отражены в научно-технических отчетах, диссертационных работах авторов, 25 публикациях. Результаты работ докладывались на различных научно-технических конференциях, в том числе на двух международных, трех с международным участием, а также в Институте проблем механики РАН. Технические решения, используемые в акселерометрах, защищены пятью авторскими свидетельствами и патентами.

С 1997 г. предприятие серийно выпускает микромеханические акселерометры АЛЕ 049, АЛЕ 050, прошедшие предварительные испытания и натурные испытания на изделиях предприятий ГРЦ им. В. П. Макеева, РКК "Энергия", ГКНПЦ им. М. В. Хруничева, ГРКЦ "ЦСКБ — Прогресс", КБСМ и др.

Конструкторская документация акселерометров имеет литеру "01".

Данные для сравнения технических характеристик серийных образцов объемных микромеханических акселерометров

Параметр	Тип акселерометра				
	АЛЕ 049	АЛЕ 050	АТ 1105	MSA 100	XMMAS
Диапазон измерений, м/с ²	±5,6—±1400	±5,6—±100	±5—±1000	±500	±400—±5000
Частотный диапазон измерений, Гц	0—32, 0—64, 0—128, 0—256, 0—512, 0—1024	0—8, 0—16, 0—32, 0—64, 0—128	Полоса пропускания по уровню 3 дБ от 0—100 до 0—2000	0—500	Полоса пропускания по уровню 3 дБ от 0—400 до 0—700
Выходное напряжение, В	0—6	(0—6), (0 ± 3)	±5	±10	±1,6
Нелинейность функции преобразования, %	0,1	0,1	от 0,5 до 1,5	0,1	0,5
Коэффициенты влияния температуры на:					
смещение нуля, мВ/°С	3—1	3—1	1—2	0,1	3—4
чувствительность, %/°С	0,01	0,01	—	0,01	0,1
Напряжение питания, В	±(15 ± 0,5)	23—34	10,8—13,2	±(13—18)	±5
Ток потребления, мА	20	Меньше 10 от каждого источника	20	25	5
Температура окружающей среды, °С	От -60 до +85	От -60 до +85	От -50 до +60	±50	От -40 до +85
Габаритные размеры, мм	35 × 29 × 15,5	35 × 35 × 22	29,5 × 28,5 × 16	∅33,5 × 15	—

По результатам эксплуатации отмечается, что указанные микромеханические акселерометры превосходят известные прецизионные акселерометры с магнитоэлектрическим уравниванием по механической прочности, массогабаритным и энергетическим характеристикам, уступая им по разрешающей способности и температурной нестабильности нуля.

Технические характеристики

Технические характеристики акселерометров АЛЕ 049, АЛЕ 050 приведены в таблице.

Их сравнение с зарубежными аналогами показывает, что они уступают им по массогабаритным и энергетическим характеристикам из-за отсутствия отечественной бескорпусной микромощной элементной базы, а также из-за привычки отечественного потребителя к использованию механических и электрических подсоединений акселерометра посредством винтов и разъемов.

Радикально улучшить ситуацию сможет возможность реализации КМОП-исполнения измерительной цепи. Поскольку в России в ближайшие годы не ожидается реального скачка в сфере интеграции кремниевой микромеханики и технологии устройств обработки информации на кремнии (КМОП-схемы), использование гибридных интегральных микросборок остается актуальным, а

массогабаритные характеристики микромеханических устройств будут изменяться незначительно.

Список литературы

1. **Электрические** измерения неэлектрических величин / Под ред. П. В. Новицкого. Л.: Энергия, Ленинградское отд., 1975. 576 с.
2. **Левшина Е. С.** Электрические измерения физических величин. Измерительные преобразователи. Л.: Энергоатомиздат, Ленинградское отд. 1983. 320 с.
3. **Тихонов А. И., Тихоненков В. А., Мокров Е. А.** Упругие элементы датчиков механических величин: Учебно-методические пос. Ульяновск.: УГТУ, 1998. 120 с.
4. **Алавердов В. В., Горш А. В., Мокров Е. А., Папко А. А.** Проектирование низкочастотных акселерометров с нормируемыми динамическими характеристиками: Учеб. пос. М.: Московская академия рынка труда и информационных технологий, 2001. 76 с.
5. **Любезнов А. Н., Колганов В. Н., Папко А. А., Малкин Ю. М.** Микромеханические акселерометры // Датчики на основе технологии микроэлектроники: Материалы конф. М., 1989. С. 96—99.
6. **Папко А. А.** Акселерометры уравнивающего преобразования с нормируемыми динамическими характеристиками Дисс. ... канд. техн. наук., Куйбышев, 1990. 210 с.
7. **Патент РФ № 1811611, G01p 15/12.** Электростатический акселерометр. 1993 г., Бюл. № 15 / В. Н. Колганов, А. А. Папко, Ю. М. Малкин и др.
8. **Мокров Е. А., Колганов В. Н., Папко А. А.** Микромеханические акселерометры. Тез. докл. междунар. конф. "Сенсор/Техно-93", "МСТ-93", "Акусто-Электро-93", Санкт-Петербург, 1993.
9. **Патент РФ № 1811612, G01p 15/12.** Электростатический акселерометр. 1993 г., Бюл. № 15 / А. А. Папко, В. Н. Колганов, Ю. М. Малкин и др.
10. **Low Power Precision Microaccelerometer.** T. Smith, Y. de Coulon, J. Rudolf. CSEM, Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S. A.

Ю. А. Зеленцов, канд. техн. наук, В. Ю. Зеленцов, ФГУП НИИ физических измерений (г. Пенза)

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПАССИВНЫХ СХЕМ ТЕРМОКОМПЕНСАЦИИ НАЧАЛЬНОГО РАЗБАЛАНСА МЕТАЛЛОПЛЕНОЧНЫХ ТЕНЗОРЕЗИСТОРНЫХ ДАТЧИКОВ

Проведен анализ известных пассивных схем термокомпенсации начального разбаланса тензодатчиков. Представлена схема компенсации, которая реализуется в одном технологическом цикле с изготовлением тонкопленочных тензорезисторов.

Неизбежный технологический разброс ТКС тензорезисторов измерительной схемы при их изготовлении вызывает необходимость не только в балансировке измерительной схемы в нормальных условиях, но и в обеспечении стабильности начального разбаланса в условиях воздействия температуры окружающей среды.

Известны пассивные схемы компенсации температурного дрейфа начального разбаланса, которые предполагают включение в плечи моста пассивных элементов (постоянных резисторов, термисторов и др.) [1, 2].

На рис. 1, а представлена цепь температурной компенсации с термистором R_T . Выбором номиналов постоянных резисторов R_{III} и R_{II} обеспечивается необходимое значение ТКС компенсационной цепи и одновременная балансировка измерительного моста.

Анализ данной схемы термокомпенсации показывает, что сопротивление термистора R_T при нормальной температуре T_0 , исходя из обязательного

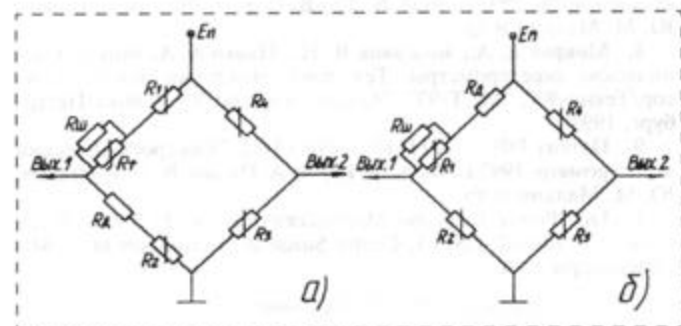


Рис. 1. Пассивные схемы температурной компенсации дрейфа начального разбаланса: а — с использованием термистора R_T ; б — с использованием термостабильных резисторов R_{II} и R_{III}

условия обеспечения баланса мостовой схемы, может быть определена по формуле

$$R_T = \frac{R_{III}(R_1 R_3 - R_2 R_4 - R_4 R_{II})}{R_3(R_1 + R_{III}) - R_4(R_2 + R_{II})} \quad (1)$$

При этом сопротивления стабильных резисторов R_{III} и R_{II} должны быть пропорциональны соответственно сопротивлениям тензорезисторов в их же цепях, т. е. $R_{III} \approx kR_1$ и $R_{II} \approx nR_2$. Причем, исходя из обеспечения условия симметричности мостовой схемы, значения коэффициентов k и n не должны превышать 1,0, т. е. $k < 1,0$ и $n \ll 1,0$.

Несмотря на кажущуюся простоту данной схемы термокомпенсации ее применение в металлопленочных тензорезисторных датчиках связано с определенными трудностями, а именно:

- ТКС тонкопленочных тензорезисторов, изготовленных из тензорезистивных материалов, имеет положительное значение, поэтому ТКС термистора R_T (α_T) зависит от разброса ТКС ($\Delta\alpha_R$) тензорезисторов мостовой схемы;
- от разброса ТКС ($\Delta\alpha_R$) зависит и знак ТКС термистора R_T (при $\alpha_R > 0$, когда $\alpha_{R1} + \alpha_{R3} > \alpha_{R2} + \alpha_{R4}$, ТКС термистора должен быть отрицательным и наоборот), что существенно усложняет практическую реализацию этой схемы термокомпенсации;
- сложность размещения термистора R_T в идентичных с тензорезисторами температурных условиях снижает эффективность термокомпенсации;
- существенная нелинейная зависимость сопротивления термистора от температуры ограничивает температурный диапазон термокомпенсации.

На рис. 1, б представлена наиболее распространенная схема компенсации температурного дрейфа начального разбаланса за счет включения параллельно и последовательно с плечами моста внешних постоянных резисторов R_{III} и R_{II} .

Анализ этой схемы термокомпенсации показывает, что исходя из обязательного условия сохранения баланса мостовой схемы и ее симметричности сопротивление резистора R_{III} должно быть много больше сопротивления тензорезистора R_1 , т. е. $R_{III} \gg R_1$, и может быть определена по формуле

$$R_{III} = \frac{R_1(R_2 R_4 - R_3 R_{II})}{R_1 R_3 - R_2 R_4 + R_3 R_{II}} \quad (2)$$

а сопротивление резистора R_{II} должно быть пропорционально сопротивлению тензорезистора R_1 , т. е. $R_{II} = nR_1$, при этом значение коэффициента n должно быть много меньше 1,0, т. е. $n \ll 1,0$.

Достоинством этой схемы компенсации является простота реализации, недостатком — ограниченная точность (до уровня 0,5 %/10 °С), а также возможность компенсации только в узком температурном диапазоне (от -25 до +80 °С) [2].

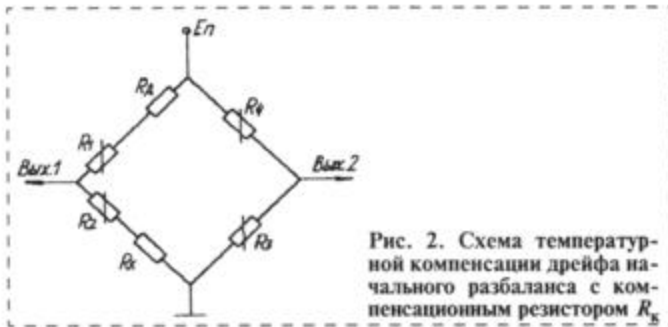


Рис. 2. Схема температурной компенсации дрейфа начального разбаланса с компенсационным резистором R_k

Оценим эффективность схемы компенсации температурного дрейфа начального разбаланса мостовой схемы, представленной на рис. 2.

Схема содержит стабильный резистор R_d в одном плече мостовой схемы, а в смежном плече содержит термокомпенсационный резистор R_k , который позволяет проводить балансировку мостовой схемы и одновременно осуществлять компенсацию дрейфа начального разбаланса. Сопротивление постоянного резистора R_d выбирается из условия $R_d \ll R_1$.

Из условия сохранения баланса мостовой схемы сопротивление R_k определяется по формуле

$$R_k = \frac{(R_1 + R_d)R_3 - R_2R_4}{R_4} \quad (3)$$

Значение ТКС компенсационного резистора R_k может быть рассчитано по формуле

$$\alpha_k \approx \frac{R_0(\alpha_1 + \alpha_3 - \alpha_2 - \alpha_4)\Delta T + R_2(1 + \alpha_3\Delta T) - R_{k0}(1 + \alpha_4\Delta T)}{R_{k0}(1 + \alpha_4\Delta T)\Delta T} \quad (4)$$

где R_{k0} — сопротивление компенсационного резистора R_k при T_0 .

Преимуществом данной схемы термокомпенсации является то, что на практике сопротивление R_k не превышает 1,0 Ом, а необходимое значение его ТКС позволяет подобрать материал с ТКС, близким к расчетному. В совокупности это дает возможность расположить компенсационный резистор R_k в виде тонкопленочной структуры определенной конфигурации вблизи тонкопленочных тензорезисторов, т. е. практически в тех же температурных условиях. Резистивным материалом для R_k может служить проводящий материал, из которого формируются внешние контактные площадки тонкопленочных тензорезисторов, а изготовление его будет проходить в одном технологическом цикле с изготовлением тонкопленочных тензорезисторов мостовой схемы.

Таким образом, данная схема термокомпенсации дает заметный выигрыш по точности и температурному диапазону компенсации в сравнении со схемами, рассмотренными выше.

Список литературы

1. Сгибов А. П., Трухачев Б. С., Носовский А. В. Температурная компенсация ухода нуля мостового тензопреобразователя // Приборы и системы управления. 1975. № 11. С. 24–26.
2. Ваганов В. И. Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 621.3.049.76

Ю. И. Степанов, канд. техн. наук, С. А. Гамкрелидзе, д-р техн. наук, В. А. Телец, д-р техн. наук, 22 ЦНИИИ Минобороны России, г. Мытищи Московской обл.

МОБИЛЬНЫЕ МИНИ-РОБОТЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МИКРОСИСТЕМОТЕХНИКИ

Отмечены общие тенденции развития автоматизированных систем и комплексов "человек — машина" на базе достижений технологий микроэлектроники и электромеханики.

Общая тенденция развития автоматизированных систем и комплексов вида "человек — машина" в направлении их функциональной интеграции и интеллектуализации

в сочетании с комплексной миниатюризацией на основе последних достижений микроэлектроники и электромеханики привела к созданию нового поколения

радиоэлектронных средств — систем интеллектуального функционирования (СИФ). Примеры мобильных мини-роботов на основе интегрированных технологий и функциональных узлов изделий микросистемной техники приведены на рисунке (см. четвертую сторону обложки).

Отличительным свойством СИФ является их способность к адаптивному восприятию информации о параметрах внешней среды и решению целевых или обеспечивающих задач на основе использования алгоритмов оптимального управления. В качестве базового показателя функциональной эффективности СИФ может быть

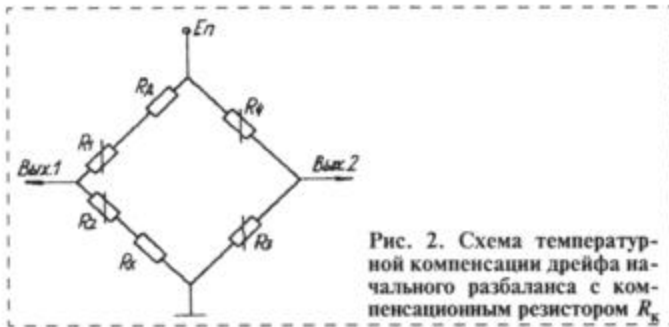


Рис. 2. Схема температурной компенсации дрейфа начального разбаланса с компенсационным резистором R_K

Оценим эффективность схемы компенсации температурного дрейфа начального разбаланса мостовой схемы, представленной на рис. 2.

Схема содержит стабильный резистор R_d в одном плече мостовой схемы, а в смежном плече содержит термокомпенсационный резистор R_K , который позволяет проводить балансировку мостовой схемы и одновременно осуществлять компенсацию дрейфа начального разбаланса. Сопротивление постоянного резистора R_d выбирается из условия $R_d \ll R_1$.

Из условия сохранения баланса мостовой схемы сопротивление R_K определяется по формуле

$$R_K = \frac{(R_1 + R_d)R_3 - R_2R_4}{R_4} \quad (3)$$

Значение ТКС компенсационного резистора R_K может быть рассчитано по формуле

$$\alpha_K \approx \frac{R_0(\alpha_1 + \alpha_3 - \alpha_2 - \alpha_4)\Delta T + R_2(1 + \alpha_3\Delta T) - R_{K0}(1 + \alpha_4\Delta T)}{R_{K0}(1 + \alpha_4\Delta T)\Delta T} \quad (4)$$

где R_{K0} — сопротивление компенсационного резистора R_K при T_0 .

Преимуществом данной схемы термокомпенсации является то, что на практике сопротивление R_K не превышает 1,0 Ом, а необходимое значение его ТКС позволяет подобрать материал с ТКС, близким к расчетному. В совокупности это дает возможность расположить компенсационный резистор R_K в виде тонкопленочной структуры определенной конфигурации вблизи тонкопленочных тензорезисторов, т. е. практически в тех же температурных условиях. Резистивным материалом для R_K может служить проводящий материал, из которого формируются внешние контактные площадки тонкопленочных тензорезисторов, а изготовление его будет проходить в одном технологическом цикле с изготовлением тонкопленочных тензорезисторов мостовой схемы.

Таким образом, данная схема термокомпенсации дает заметный выигрыш по точности и температурному диапазону компенсации в сравнении со схемами, рассмотренными выше.

Список литературы

1. Сгибов А. П., Трухачев Б. С., Носовский А. В. Температурная компенсация ухода нуля мостового тензопреобразователя // Приборы и системы управления. 1975. № 11. С. 24–26.
2. Ваганов В. И. Интегральные тензопреобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 621.3.049.76

Ю. И. Степанов, канд. техн. наук, С. А. Гамкрелидзе, д-р техн. наук, В. А. Телец, д-р техн. наук, 22 ЦНИИИ Минобороны России, г. Мытищи Московской обл.

МОБИЛЬНЫЕ МИНИ-РОБОТЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МИКРОСИСТЕМОТЕХНИКИ

Отмечены общие тенденции развития автоматизированных систем и комплексов "человек — машина" на базе достижений технологий микроэлектроники и электромеханики.

Общая тенденция развития автоматизированных систем и комплексов вида "человек — машина" в направлении их функциональной интеграции и интеллектуализации

в сочетании с комплексной миниатюризацией на основе последних достижений микроэлектроники и электромеханики привела к созданию нового поколения

радиоэлектронных средств — систем интеллектуального функционирования (СИФ). Примеры мобильных мини-роботов на основе интегрированных технологий и функциональных узлов изделий микросистемной техники приведены на рисунке (см. четвертую сторону обложки).

Отличительным свойством СИФ является их способность к адаптивному восприятию информации о параметрах внешней среды и решению целевых или обеспечивающих задач на основе использования алгоритмов оптимального управления. В качестве базового показателя функциональной эффективности СИФ может быть

принят коэффициент интеллектуализации $K_{и}$, который рассчитывается по формуле

$$K_{и} = \Sigma \bar{V}_{ви, z} / \Sigma \bar{V}_{ки, z}, \quad (1)$$

где $\bar{V}_{ви, z}$ — средняя скорость (интенсивность) поступления информации из внешней среды при решении z -й целевой или обеспечивающей задачи, бит/с; $\bar{V}_{ки, z}$ — средняя скорость (интенсивность) поступления командной информации от оператора при решении z -й задачи.

Из выражения (1) следует, что уровень технического интеллекта СИФ пропорционален способности системы к автономному анализу внешней обстановки и принятию оптимальных решений.

Как показывают экспертные оценки стратегий развития радиоэлектронных средств специального и двойного применения [1], наиболее перспективными СИФ, с точки зрения достижения максимальных значений $K_{и}$ при относительно умеренных затратах, являются мобильные мини-роботы, что предопределяет повышенный интерес к ним.

Характерным свойством мобильных мини-роботов является *антропоморфизм*, т. е. способность воспринимать из внешней среды сигналы; осуществлять их адаптивную обработку по алгоритмам, моделирующим работу человеческого интеллекта; выполнять с помощью исполнительных механизмов сложные движения в условиях изменяющихся параметров внешней среды.

В 1998 г. в Центре интеллектуальных и роботизированных систем (ISRC) фирмой SNL (Sandia National Laboratory, США) по заказу Министерства энергетики США был впервые создан мобильный мини-робот класса SARGE (Surveillance And Reconnaissance Ground Equipment), получивший "имя" MARVIN (Mini Autonomous Robot Vehicle), который предназначен для выполнения задач на-

блюдения, рекогносцировки и разведки на местности [2].

Создатели мини-робота не исключают, впрочем, и возможность его применения в качестве диверсионного средства (выведение из строя систем управления ракетных шахт, повреждение и уничтожение скрытых коммуникаций и т. п.), а также в качестве антитеррористического или спасательного средства (обнаружение химических, отравляющих и взрывчатых веществ, наркотиков, определение присутствия человека и т. п.).

Основными функциональными узлами микроэлектронной части мини-робота являются 8-рядный микропроцессор, оперативное запоминающее устройство емкостью 8 Кбайт, преобразователи (датчики) физико-химических величин, приемопередатчик, микрофон, миниатюрная ИК видеокамера, микроантенны и др.

В качестве источников электропитания мобильного мини-робота (ММР) используются три аккумулятора наручных электронных часов, которые приводят в движение два двигателя. Конструктивно ММР выполнен в объеме 4,9 см³ (1/4 cubic inch), его масса менее 31 г (less than an ounce). Его прототип, выполненный двумя годами ранее, размещался в объеме порядка 9 см³ (1/2 cubic inch) и имел способность к обнаружению и уходу от препятствий с помощью инфракрасного датчика, а также к обмену информацией с другими ММР по инфракрасной линии связи (по замыслу разработчиков изделия могут эксплуатироваться как единичные образцы, так и в составе "роя", подобно насекомым).

Специалисты ISRC связывают это достижение прежде всего с успехами фирмы SNL в освоении нового технологического направления современной микроэлектроники — микросистемной техники, а именно, технологии интегрированных микроэлектромеханических систем (Integrated

MicroElectro-Mechanical Systems — IMEMS).

В IMEMS-технологии максимально используются достижения и преимущества базовых технологических процессов проектирования и изготовления сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) с субмикронными размерами активных элементов и модифицированных технологических процессов создания микроэлектромеханических систем (МЭМС) на основе поликремния.

Таким образом, IMEMS — это комплексированная технология микросистемной техники, уникальные параметры и характеристики которой обеспечиваются сочетанием в кремнии широких функциональных возможностей СБИС и механических свойств МЭМС. Кроме того, наличие в конструктивно-технологической базе микросистем поликремния и вольфрама обеспечивает их высокую механическую прочность.

Так, например, мини-робот MARVIN прошел успешную проверку в условиях воздействия одиночных ударов (о каменную поверхность при разбрасывании с борта едущего на предельной скорости грузовика, при сбрасывании из окна высотного здания и т. п.). Это первый мини-робот, прошедший испытания в полевых условиях развертывания батальона разведки (US Army scout battalion) в Бенине и Грузии, а также в ходе учений в Сан-Франциско (San Francisco Bay) по взаимодействию сухопутных (US Army Infantry School) и военно-морских (US Marines) подразделений в условиях "городской войны" ("urban warrior").

Испытания проводились в широком диапазоне динамических нагрузок, например, фронтальные удары и переворачивания при скорости более 22 м/с (75 feet per second). После экстремальных воздействий мини-робот SARGE сохранял способность не только к движению, но к функционированию.

Секрет динамической прочности мини-робота MARVIN — в его колесах, которые не только смягчают последствия внешних механических воздействий, но и позволяют ему перемещаться с маневренностью автокара (демонстрируется возможность разворачиваться на десятицентовой монете). Если первое из указанных свойств обуславливается применением в конструкции колес мини-робота специального материала (кевлароуретана), способного в значительной мере поглощать силу удара и отводить ее от внутренних электронных компонентов, то второе обеспечивается простым механизмом самокоррекции положения и направления движения (принцип популярной механической игрушки "вездеход").

На борту мини-робота MARVIN размещены датчики параметров внешней среды и ориентации мини-робота как транспортного средства, выполненные на основе микроэлектронных преобразователей физико-химических величин. Микропроцессорная секция анализирует поступающую от датчиков информацию и выдает на исполнительные устройства команды по параметрам и направлению движения, выполнению заданных функций.

Съем получаемой информации и выдача при необходимости внешних команд управления осуществляется с помощью встроенной телеметрической системы. Таким образом, оператор контролирует состояние и полезную нагрузку мини-робота в реальном масштабе времени. Мини-роботы способны обмениваться информацией друг с другом в автоматическом или управляемом режиме.

Подвижность несущей платформы мини-робота обеспечивает способность мини-робота к по-

вороту по команде оператора и к выполнению оперативного наблюдения в режиме видеоканалы с одновременной записью информации в цифровом формате. Конфигурация платформы может быть разнообразной в зависимости от выполняемых задач.

В телеметрической системе используется неохлаждаемый ИК фотоприемник FLIR (Forward Looking Infrared) для ведения круглосуточного наблюдения.

Вся информационная система мини-робота MARVIN ориентирована для работы в формате глобальной системы GPS (Global Positioning System), что обеспечивает высокую точность определения топографических координат самого мини-робота и геопривязки объектов, а также высокую четкость изображения удаленных объектов наблюдения и разведки.

На борту мини-робота размещены три антенны, предназначенные для связи в режиме звукового видео; для двухсторонней связи в целях управления и приема данных; для сети GPS. Обтекатели антенн также защищены кевларом, что делает их нечувствительными к ударам и переворотам мини-робота. Их гладкая внешняя поверхность исключает случайные зацепы при движении по сильно пересеченной местности.

Таким образом, достоянием оператора и бортового запоминающего устройства мини-робота становится любая информация, собираемая им в реальном масштабе времени по пути следования, в том числе в условиях, непригодных или опасных для деятельности человека.

Важнейшей задачей на ближайшую перспективу фирма SNL считает дальнейшее совершенствование технологии IMEMS в следующих направлениях:

- расширение функциональных возможностей микросистем подобного класса;
- уменьшение их массы и габаритных размеров;
- повышение устойчивости к воздействию внешних факторов;
- снижение энергопотребления;
- разработка программного обеспечения и графических интерфейсов для управления одним оператором "роем" мини-роботов в реальном масштабе времени.

Активное использование технологических возможностей, заложенных в IMEMS и ее модификациях, позволит создавать микросистемы принципиально нового качества, обеспечив при этом:

- внедрение свойств третьего измерения (3D-системы);
- совмещение электрических и оптических связей с механическими;
- сочетание физико-химических и технологических базисов субмикро-, нано- и биотехнологий.

Такой подход открывает реальные перспективы реализации инфраструктуры системно ориентированных микросистем в едином геоинформационном и энергетическом пространствах, охватывающих не только область мобильных мини-роботов, но и группировки микроспутников на околоземной орбите, маломерные летательные аппараты, различного рода сервисные микросистемы, а также микросистемы специального назначения.

Список литературы

1. Платонов А. К., Степанов Ю. И., Трубицын О. Н., Кирильченко А. А. Перспективы развития и анализ особенностей систем управления мобильных роботов. М.: РАН. Препринт Института прикладной математики им. М. В. Келдыша. 1996. № 23. 32 с.
2. http://www/sandia.gov/isrc/Working_with_Us/Hidden/Mini_Robots.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

УДК 681.782.473:517

С. А. Матюнин, канд. техн. наук,
Самарский государственный аэрокосмический
университет им. С. П. Королева

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОКОМПЕНСИРОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОПТРОННЫХ ЭЛЕМЕНТАХ СПЕКТРАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассматриваются вопросы математического моделирования процессов в многокомпонентных оптоэлектронных элементах, термокомпенсированных по оптическому каналу методом спектрального взаимодействия.

При разработке оптоэлектронной аппаратуры всегда приходится учитывать возможность ее эксплуатации при жестких внешних воздействиях естественного и искусственного происхождения. Несомненным "бичом" оптоэлектроники, и особенно полупроводниковой, является низкая температурная стабильность ее элементной базы. Эффективный выход из сложившейся ситуации — серийный выпуск и применение многокомпонентных оптронных структур (МОС) и элементов, термокомпенсированных по оптическому каналу [1]. Такая компенсация осуществляется посредством взаимодействия спектральных характеристик оптоэлектронных элементов (ОЭЭ) со спектральными характеристиками специальных тонкопленочных покрытий, наносимых на поверхность ОЭЭ в процессе их изготовления.

Однако реализация такого подхода ограничивается отсутствием достаточно точных математических моделей элементов многокомпонентных структур.

В МОС на поверхность ОЭЭ [источников излучения *ИИ* (1) (рис. 1), оптической системы *ОС* (4) и приемников излучения *ПИ* (7)] наносится дополнительный ряд компонентов (2, 3, 5, 6), выполняемых в виде многослойных тонкопленочных (интерференционных) покрытий (МТП), формирующих необходимые спектральные характеристики МТП.

Допустим, что на выводящую излучение поверхность кристалла источника излучения *б* (рис. 2) нанесено МТП 7. Так как МТП наносят на внешнюю поверхность полусферы мезопланарных *ИИ* (рис. 2), то для таких конструкций *ИИ* излучающую область

можно рассматривать как точечный источник излучения. В этом случае можно считать, что поток излучения *ИИ* падает нормально к каждой точке поверхности полусферы и спектральная характеристика пропускания МТП не зависит от координаты рассматриваемой точки.

Допустим, что полоса излучения *ИИ* достаточно мала и его спектральную характеристику можно аппроксимировать функцией Гаусса:

$$\Phi_A^*(t) = \Phi_M^*(t) e^{-K_\Phi [v - v_\Phi(t)]^2},$$

где $v_\Phi(t) = \lambda_\Phi(t)/C$ — частота максимума излучения; C — скорость света; t — температура. Допустим также, что поглощение в пленке МТП отсутствует. Тогда световой поток, прошедший через МТП, с учетом интерференции в пленке МТП будет [2]:

$$\Phi_A^*(t) = \int_{v_H}^{v_B} \Phi_A(v, t) T_A(v, t) dv = \Phi_M(t) T_M^*(t) \times \\ \times \int_{v_H}^{v_B} \frac{e^{-K_\Phi [v - v_\Phi(t)]^2}}{(1+r^2) + 2rcos[B^*v]} dv,$$

где $T_M^*(t) = T_{32}^* T_{21}^* = \frac{16n_1 n_2^2 n_3}{(n_1 + n_2)^2 (n_2 + n_3)^2}$; $r =$
 $= r_{32} r_{21} = \frac{(n_3 - n_2)(n_2 - n_1)}{(n_1 + n_2)^2 (n_2 + n_3)^2}$; $B^* = \frac{B}{C} = \frac{4\pi n_2 d_2}{C}$;
 n_1, n_2, n_3 — показатели преломления соответствен-

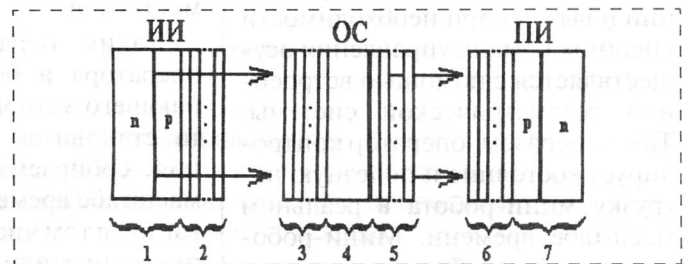


Рис. 1. Структурная схема МОС



Рис. 2. Мезопланарный светодиод с иммерсионной линзой:
1 — p-n-переход; 2 — меза; 3, 4 — выводы; 5 — защитный слой окисла; 6 — полупроводник; 7 — МТП

но ОС, полупроводника и пленки МТП; d_2 — толщина пленки МТП; ν_H, ν_B — спектральный диапазон излучения ИИ.

Так как для ОЭЭ видимой и инфракрасной областей спектра при $\nu_H \gg \nu \gg \nu_B \Rightarrow e^{-K_\Phi[\nu - \nu_\Phi(t)]^2} \ll 1$ и, принимая в первом приближении $\nu_\Phi(t) = \nu_{\Phi 0} \times [1 + \alpha_{\nu\Phi} \Delta t]$, учитывая также, что для МТП из непоглощающих материалов коэффициент отражения $r \ll 1$, и аппроксимируя температурную зависимость максимума излучения ИИ функцией $\Phi_M(t) = \Phi_{M0} e^{-\alpha_\Phi \Delta t}$, получим:

$$\Phi_A^*(t) = \sqrt{\frac{\pi}{K_\Phi}} \frac{\Phi_{M0} e^{-\alpha_\Phi \Delta t}}{1+r^2} \left\{ 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-r)^i \times \right. \\ \left. \times e^{\frac{(iB^*)^2}{4K_\Phi}} \cos[iB^* \nu_\Phi(t)] \right\} \approx \sqrt{\frac{\pi}{K_\Phi}} \frac{\Phi_{M0} e^{-\alpha_\Phi \Delta t}}{1+r^2} \left\{ 1 - 2r \times \right. \\ \left. e^{\frac{B^{*2}}{4K_\Phi}} \cos[B^* \nu_{\Phi 0} \times (1 + \alpha \Delta t)] \right\}, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_{\nu\Phi} - (\alpha_{n2} + \alpha_{d2})$; α_{n2}, α_{d2} — температурные коэффициенты изменения показателей преломления и толщины пленки МТП.

Без нарушения общности рассуждений можно принять нижнюю границу изменения температуры $t_H = 0$, так как заменой переменной диапазон изменения $t \in [t_H, t_B]$ всегда можно свести к диапазону $t \in [0, t_B - t_H]$. В этом случае средняя чувствительность ФП в диапазоне рабочих температур определится из выражения:

$$J_0^* = \sqrt{\frac{\pi}{K_\Phi}} \frac{\Phi_{M0}}{\alpha_\Phi t_B (1+r^2)} \times \\ \times \left\{ e^{\alpha_\Phi t_B} - 1 - \frac{2rB_2 e^{\frac{B^{*2}}{4K_\Phi}}}{1+B^{*2}} \left[e^{\alpha_\Phi t_B} \left[\frac{1}{B_2} \cos B_1 \nu_{\Phi 0} \times \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times (1 + \alpha t_B) + \sin B_1 \nu_{\Phi 0} (1 + \alpha t_B) \right] - \left[\frac{1}{B_2} \cos B_1 \nu_{\Phi 0} + \sin B_1 \nu_{\Phi 0} \right] \right] \right\}, \quad (2)$$

$$B_2 = \frac{\alpha}{\alpha_\Phi} B_1 \nu_{\Phi 0},$$

а погрешность температурной стабилизации функции передачи ОЭУ P_M^* определится из выражения:

$$P_M^* = \sup \left\{ \left| \frac{J^*(t_H)}{J_0^*} - 1 \right|, \left| \frac{J^*(t_B)}{J_0^*} - 1 \right|, \left| \frac{J^*(t_N)}{J_0^*} - 1 \right| \right\}, \quad (3)$$

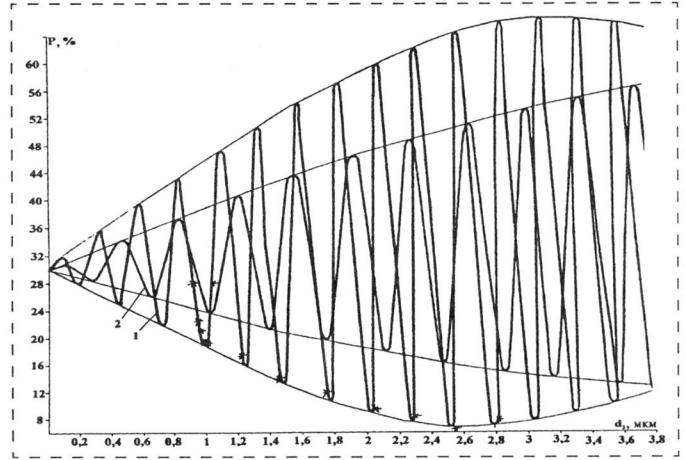


Рис. 3. График функции (3)

$$\text{где } t_N = \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{1}{B_1 \nu_0} \left[\arcsin \frac{1}{\sqrt{1+B_2^2}} - \arcsin \frac{e^{\frac{B_2}{4K_s}}}{2r\sqrt{1+B_2^2}} + \right. \right. \\ \left. \left. + 2\pi N \right] - 1 \right\} - \text{значения температуры, соответствующие максимумам температурной зависимости погрешности компенсации. Тогда из условия } P_M^* \rightarrow \min \text{ можно определить оптимальное значение толщины МТП } d_{2\text{opt}} = CB_{\text{opt}} / (4\pi n_2).$$

Оптимизация параметров МТП по критериям минимума температурной погрешности и максимума коэффициента использования источника излучения с учетом поглощения и дисперсии показателей преломления полупроводниковых материалов и материалов МТП производилась с использованием методов Монте-Карло и Гаусса — Зейделя.

На рис. 3 изображены температурные зависимости изменения мощности излучения и погрешности температурной стабилизации мощности излучения арсенидогаллиевых излучающих диодов, термокомпенсированных нанесением МТП на поверхность кристалла полупроводника (знаком "*" обозначены результаты, полученные экспериментальным путем). Как видно из рисунка, наблюдается достаточное хорошее совпадение математической модели (1)–(3) и экспериментальных результатов. Для ряда значений толщины пленки МТП ($d_2 = 0,916 \div 0,92$ мкм) наблюдается резкое уменьшение погрешности температурной компенсации P_M^* .

Список литературы

1. Матюнин С. А. Принципы построения многокомпонентных оптронных систем спектрального взаимодействия // Сб. докладов МНТК "Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления" // Крым, Судак, 24–31 мая, 2001 г.
2. Матюнин С. А. Многокомпонентные оптронные структуры. Самара: Изд. Самарского научного центра РАН. 2001. 260 с.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 621.315.592.002

В. В. Слепцов, д-р техн. наук, проф.,
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,
И. И. Диесперова,
МАТИ—РГТУ им. К. Э. Циолковского,
А. А. Бизюков, д-р физ.-мат. наук, доц.,
Харьковский государственный университет,
С. Н. Дмитриев, д-р физ.-мат. наук, проф.,
ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПЗИТНЫХ СТРУКТУР

Часть I

Переход на субмикронный и нанометровый диапазоны размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Рассматриваются физико-химические основы синтеза нанокompозитных материалов, исследуется влияние энергетических и энтропийных характеристик материала на его свойства, а также влияние структуры и дисперсности (размеров наночастиц, структуры границ раздела и дефектов) на свойства нанокompозитного материала. Показано, что наноразмерные материалы и структуры являются самоорганизующимися устойчивыми системами, обеспечивающими кооперативное поведение электронных, фононных и других подсистем материалов, и обеспечивающими недостижимые для массивных материалов статические и динамические характеристики.

1. Введение. Новые алгоритмы и основы синтеза нанокompозитных структур

Интерес к нанокompозитным структурам и материалам связан прежде всего с ожиданием различных размерных эффектов на наночастицах или наноструктурах, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный корреляционный масштаб того или иного физического явления или характеристика длины, фигурирующие в теоретическом описании какого-либо свойства или процесса (например, длина свободного пробега электронов, дебройлевская длина волны, размер магнитного домена в ферромагнетиках и др.) [1]. Принципиально меняются и физические явления, лежащие в основе работы элементов — осуществляется переход от принципов классической ньютоновской динамики к квантовой теории, что обуславливает переход от дискретных фаз к атомам (квантовым точ-

кам), цепочкам атомов (одномерным структурам), тонким пленкам (двумерным структурам), а также трехмерным объемным сверхрешеткам. Происходит переход от стационарных равновесных состояний к самоорганизующейся диссипативной структуре, подчиняющейся неравновесной термодинамике и законам синергетики.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации или даже принципиального изменения свойств известных материалов, а также новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Управление фундаментальными свойствами твердых тел (полупроводников, металлов, полимеров и т. д.), основанное на синтезировании в их объеме наноразмерных включений, кристаллитов, дефектных структур или формировании на поверхности наноразмерных пленок и структур, в настоящее время составляет одну из главных проблем ведущих научных центров мира, работающих в области нанотехнологий [2–8]. Основой развития ряда современных перспективных направлений (микросистемной техники и нанoeлектроники, оптики, энергетики, биотехнологии и др.) уже сейчас являются новые функциональные материалы и структуры, созданные методами микроэлектроники, нанотехнологии и рядом других способов, обеспечивающими обработку на микро- и наноуровне. При этом резко расширяется ассортимент используемых материалов и повышаются требования к их параметрам, в частности, необходимым условием становится обеспечение совокупности функциональных характеристик используемых материалов: кристаллохимической и термохимической совместимости; механической, тепловой и электрической стойкости; биостойкости; низкой механической и термохимической усталостности и электрической деградации.

Решение этих задач требует принципиально новых подходов как в области материаловедения, так и в области технологии синтеза и формообразования. Переход на субмикронный и нанометровый диапазон размеров элементов требует учета факторов масштабирования, отражающих влияние геометрических размеров на свойства материала. Уменьшение размеров частиц, составляющих нанокompозитный материал, приводит к тому, что на объемные свойства материала начинают влиять его поверхностные характеристики, а с определенных размеров (10–100 нм) поверхностные свойства на-

чинают доминировать над объемными и преимущественно определять свойства системы в целом. Становится возможным путем варьирования структурными и размерными параметрами (толщиной пленок, размерами нановключений, структурой границ раздела и пр.) в широких пределах менять энергетические характеристики создаваемой системы, а значит, получать необходимую комбинацию различных свойств (механических, электрофизических, оптических и многих других). Появляется реальная возможность изменять свойства материала, придавая ему характеристики, недостижимые для объемных материалов.

Физические аспекты нанокompозитных структур

Известно, что поверхность всегда имеет большую энергию, чем объем, и при этом стабильно сохраняет свои характеристики [9]. Затруднительно точно определить границу раздела поверхности и объема. Считается, что поверхностные свойства твердого тела начинают проявляться на границе раздела двух сред и кончаются на глубине материала приблизительно 100 нм. Ширина границ раздела для различных компактных материалов начинается от 0,4–1,5 нм [1, 10]. Пленочные материалы в диапазоне 0,5–100 нм также характеризуются сильной зависимостью свойств от толщины [11–15]. Поэтому поверхность можно рассматривать как некий физический объект, свойства которого определяются совокупностью физических явлений трехмерного объема, двумерной поверхности, а в некоторых случаях и одномерной составляющей. Такой подход позволяет рассмотреть и выявить целый класс структур, имеющих дробную размерность в приблизительном диапазоне от 0,5 до 3,3, свойства которых существенно превышают свойства массивных материалов [11–17].

В связи с этим естественно возникает вопрос о зависимости свойств твердого тела (твердости, механической прочности и др.) от энергетических и электрофизических характеристик поверхностных слоев. Так, важнейшей характеристикой поверхности является *поверхностная энергия*, значение которой связано с механическими характеристиками (рис. 1). Удельная поверхностная энергия σ_{hkl} , определяемая принципом Гиббса — Кюри и закона Вульфа [9] для равновесной формы твердого тела, вычисляется по формуле

$$\sigma_{hkl} = \varepsilon_{hkl} - T(d\sigma_{hkl}/dT)_p, \quad (1)$$

где ε_{hkl} — удельная полная поверхностная энергия; T — температура. Б. Ф. Ормонт показал, что σ_{hkl} зависит от энергии атомизации Ω (под энергией атомизации понимается энергия, затрачиваемая на разложение структуры на составляющие ее атомы) следующим образом [9]:

$$\sigma_{hkl} = M\varepsilon_{(hkl)}(\Omega/a^2), \text{ эрг/см}^2, \quad (2)$$

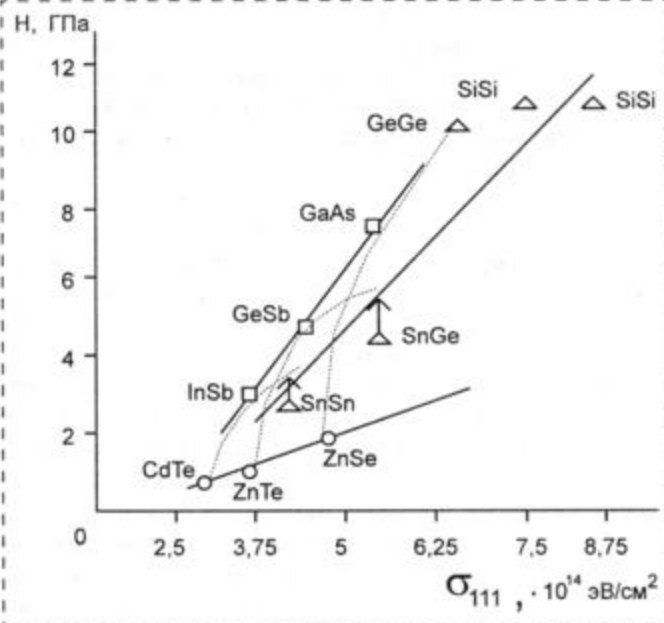


Рис. 1. Корреляция между микротвердостью H и удельной поверхностной энергией полупроводников σ_{111} [9]

где $M\varepsilon_{(hkl)}$ — структурная постоянная поверхностной энергии, зависящая от структурного типа и символа грани (hkl) ; a — период идентичности. Уравнения (1) и (2) позволяют сделать вывод, что энергия атомизации, которая определяет механические свойства материала, также определяет и удельную поверхностную энергию σ_{hkl} , что подтверждается экспериментальными результатами (рис. 1).

Видно, что, изменяя величину σ , можно изменить H в несколько раз. Данный вывод совпадает с традиционными подходами к проблеме прочности твердого тела [15], в соответствии с которым предельная запасенная энергия кристаллической решетки при механическом и другом воздействии (например, нагреве) определяется энтальпией металла в точке плавления. Вопрос о зависимости твердости и механической прочности твердых тел от энергетических характеристик уже давно привлек внимание многих ученых ввиду его теоретической и практической важности. Так, связь между энергетическими, механическими и электрофизическими свойствами твердых тел показана в [19–21].

Тогда, исходя из обобщенного уравнения первого и второго законов термодинамики для поверхности твердого тела, можно записать

$$dU_F = TdS + \sigma dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i, \quad (3)$$

где U_F — внутренняя энергия; S — энтропия; σ — удельная поверхностная энергия (поверхностное

натяжение); F — площадь; φ — потенциал; q — заряд; μ_i — химический потенциал; n_i — мольная доля вещества, можно сделать вывод, что чем больше внутренняя энергия твердого тела, тем выше его механические характеристики (микротвердость, износостойкость и др.).

В трехмерной структуре в идеальной кристаллической решетке энтропия $S = 1$ и внутренняя энергия может увеличиваться только за счет увеличения энергии связи и числа этих связей (т. е. за счет изменения состава и структуры). В этом случае с увеличением твердости H материала увеличивается его хрупкость. В двумерной системе в соответствии с уравнением (3) внутренняя энергия может увеличиваться еще и за счет увеличения энтропии S . Этот факт подтверждается экспериментальными наблюдениями фазовых переходов на поверхности твердого тела и измерениями теплопроводности в объеме и на поверхности. Например, для NaCl теплоемкость в объеме $C_V = 0,34$ кал/(моль · К), а теплоемкость поверхности $C_F \approx 0,6$ кал/(моль · К) [9]. Если учесть, что

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dt, \quad (4)$$

где C — теплоемкость; T — температура, то видно, что теплоемкость, а значит, энтропия поверхности существенно выше энтропии объема. Продифференцировав уравнение (4) и подставив дифференциал в (3), получим:

$$dU_F = CdT + \sigma dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i. \quad (5)$$

Экспериментальные данные по другим материалам (Si, Cu, Ni, Pd, Ag, Au, Pb, In, MgO, TiN и др.) подтверждают тот факт, что при переходе от массивного материала к нанокompозитному и с уменьшением размеров частиц наблюдается рост теплоемкости в среднем в 1,2—2 раза [22, 23], а следовательно, возрастает внутренняя энергия и энтропия системы. Таким образом, можно говорить о том, что у поверхности при увеличении внутренней энергии и повышении твердости может увеличиваться пластичность за счет роста энтропийного фактора. Это положение также получило экспериментальное подтверждение (см. рис. 9.).

Актуальной задачей также является определение связи между шириной запрещенной зоны ΔE и энергией атомизации Ω или удельной свободной поверхностной энергией σ_{hkl} с учетом характера химической связи (2). Для этого воспользуемся принципом суперпозиции ковалентной и ионных составляющих с учетом третьей компоненты, отражающей влияние металлической составляющей химической связи. Взаимосвязь между поверхностной энергией σ_{hkl} , формой и значением периодического потенциала, определяющего электрофизические свойства твердого тела, показал Б. Ф. Ормонт [9].

В рассматриваемом ряду алмаз — олово металлические свойства усиливаются, а энергия атомизации падает. Если бы в этом ряду металлическая составляющая связи не усиливалась, то можно было бы предположить, что ширина запрещенной зоны падает пропорционально энергии атомизации. Но так как в том же ряду металлические свойства усиливаются с ростом атомного номера Z , то ширина запрещенной зоны должна падать значительно быстрее, чем энергия атомизации. Поэтому для математического выражения между ΔE и Ω необходимо ввести коэффициент пропорциональности, который представляет собой многочлен, отражающий влияние степени ковалентной металлической связи в виде функции от суммарного числа электронов двух атомных партнеров ΣZ и ионной связи и имеющий поэтому переменное значение. Подтверждением этих рассуждений может служить табл. 1 [9].

Таким образом, зависимость между ΔE и Ω можно выразить уравнением следующего вида [9]:

$$\Delta E = (c - m + p)\Omega, \quad (6)$$

где c должен условно отобразить влияние ковалентной, m — металлической и p — ионной составляющих химической связи. Уравнение (4) можно привести к виду

$$\Delta E = [c - f(\Sigma Z) + \phi(\Delta x)]\Omega, \quad (7)$$

где ΣZ — сумма атомных номеров двух атомов-партнеров; Δx — разность электроотрицательностей (по Полингу). При анализе зависимости $\Delta E = F(\Omega)$ следует учитывать, что оба атома-партнера могут быть как одинаковыми, так и различными. На основе более подробного рассмотрения членов уравнения (7) в зависимости от элементов, чьи атомы образуют кристаллическую решетку, Б. Ф. Ормонтом было выведено следующее уравнение [9]:

$$\Delta E = (V_B/V_A)^n [1,093 - 0,087e^{0,0235(\Sigma Z)} + 0,2(\Delta x)]10^{-3} \varepsilon_{hkl}. \quad (8)$$

Уравнение отражает тот факт, что при одном и том же значении энергии атомизации или удель-

Таблица 1

Уменьшение коэффициента пропорциональности q с ростом номера в ряду алмаз — серое олово

Вещество	ΣZ	ΔE		Ω ккал/(г · атом)	$q = \Delta E/\Omega$
		эВ	ккал/(г · атом)		
С (алмаз)	12	5,3	122,2	170	0,718
	Si	28	1,12	25,8	113 102 90
Ge α -Sn	64	0,75	17,3	89	0,194
	100	0,10	2,3	69	0,033

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений ширины запрещенной зоны для ряда полупроводников

Вещество	ΣZ	Δx	H , МПа	ϵ_{hkl} , эрг/см ²	Ω , ккал/моль	ΔE , эВ	Расчетное ΔE , эВ
Cc (алмаз)	12	0		5380	340	5,3	5,26
SiSi	28	0	10500	1230	204	1,12	1,28
GeGe	64	0	9920	1120	178	0,75	0,79
SnSn	100	0		670	139	0,10	0,12
CSi	20	0,7		3150	300	3,50	3,45
GaAs	64	0,4	7210	920	146	1,40	1,32
InSb	100	0,4	2250	580	121	0,20	0,28

ной поверхностной энергии с переходом от ряда $A^{IV}B^{IV}$ к $A^{III}B^{IV}$ и особенно $A^{II}B^{IV}$ запрещенная зона должна резко увеличиваться с глубиной модуляции кристаллического поля решетки, вызванного разностью эффективных зарядов атомных остатков, а следовательно, и числа наружных электронов атомов-партнеров V_A и V_B . Их отношение в некоторой степени n , т. е. множитель $(V_B/V_A)^n$, входит в уравнение (8). Расчетные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны приведены в табл. 2 [9]. Если учесть, что в тонких слоях структура пленки значительно изменяется с толщиной, можно прогнозировать изменение запрещенной зоны ΔE в широких пределах.

Приведенные теоретические и экспериментальные результаты свидетельствуют, что механические и оптические свойства нанокompозитного материала могут меняться в широких пределах за счет изменения соотношения объема к поверхности, т. е. за счет изменения величин CdT и σdF в обобщенном уравнении первого и второго законов термодинамики (5). Изменение соотношения объема и поверхности происходит как за счет изменения формы и структуры наночастиц, входящих в нанокompозит, так и за счет изменения структуры и свойств границы раздела.

Экспериментально данное утверждение подтверждается зависимостью свойств пленочных материалов от толщины. С уменьшением толщины увеличивается пробивная напряженность электрического поля и электрическая долговечность. Так, в [24–26] показано, что пленки Al_2O_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 и другие имеют $E_{пр} = 6 \cdot 10^8$ В/м при толщине материала $D_i = 0,1-0,8$ мкм. По электрической прочности такие пленки превосходят массивные материалы в 10–100 раз. По мере уменьшения толщины металлических и диэлектрических пленок увеличивается также их механическая долговечность [9, 26].

Возвращаясь к обобщенному уравнению первого и второго законов термодинамики (3), следует обратить внимание на член ϕdq , который однозначно свидетельствует об увеличении внутренней энергии системы при возникновении электрического потенциала. Если учесть, что на границе раздела двух сред возникает двойной электрический

слой, то естественно будет расти внутренняя энергия нанокompозита. Это приводит к тому, что меняется модуляция электрического поля и возникает зависимость ширины запрещенной зоны от структуры материала, а значит, и от толщины покрытия. Эти факты были нами подтверждены экспериментально при исследовании зависимости свойств алмазоподобных покрытий от толщины.

Структурные изменения на поверхности влекут за собой изменение поверхностной энергии, поэтому развитие и модификация поверхности, влекущая за собой увеличение поверхностной энергии, ведет к увеличению механических характеристик материала. Примером такой модификации может служить ионная бомбардировка растущей алмазоподобной углеродной пленки [24, 32], легирование поверхности твердого тела, а также термообработка, приводящая к изменению структуры и состава поверхности. Исходя из уравнения (3), можно сделать вывод, что рост члена $\Sigma \mu_i dn_i$ приводит к увеличению внутренней энергии системы.

Зависимость электрофизических и механических свойств твердого тела от величины внутренней энергии позволяет сделать следующие выводы:

- изменение структуры поверхности в широких пределах позволяет менять энергию поверхности, а значит, механические и электрофизические свойства тонких пленок. Диапазон изменения свойств может быть существенно выше, чем у объемных материалов;
- изменение толщины пленки позволяет также существенно менять поверхностную энергию, а значит, и свойства пленки.

Таким образом, появляется реальная технологическая возможность изменять свойства материала, придавая ему характеристики, недостижимые для объемных материалов. Практически увеличение внутренней энергии для повышения механических свойств поверхности решается путем увеличения U_F за счет деформации связи и создания точечных дефектов за счет легирования методами имплантации или диффузии, или, например, нанесения покрытия из материала, которое априори имеет более высокую внутреннюю энергию, а значит, и механические свойства.

Заслуживают рассмотрения динамические характеристики нанокompозитных материалов, которые также существенно отличаются от параметров объемных материалов. Зависимость долговечности от температуры и неравномерного распределения энергии между атомами твердого тела позволяет говорить об увеличении динамической прочности пленочных материалов. Это связано с тем, что уровень накопления энергии, которая определяет скорость деградиационных процессов, ограничивается толщиной пленки, а диссипация энергии в поверхности имеет существенно большую скорость, чем в объеме. При рассмотрении характерной функциональной зависимости долговечности $t = t_0 \exp\{U(\delta)/(kT)\}$ от действия растягивающего напряжения и температуры тела [39] можно видеть, что долговечность пропорциональна множителю $\exp\{U(\delta)/(kT)\}$, где U — энергия начала процесса разрушения (энергия активации), эВ; δ — напряжение, ГПа. Опираясь на характерный болымановский вид формулы для долговечности, можно приписать процессу разрушения термоактивационную природу, подобную природе ряда других кинетических процессов [40]. Это означает, что усталость нанокompозитных структур будет существенно меньше, чем объемных материалов, так как у нанокompозитных материалов скорость диссипации избыточной энергии, возникающей в динамическом процессе, существенно выше.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что с определенного геометрического размера (приблизительно 100 нм и менее) все материалы имеют существенно более высокую энергию, чем в объеме. Поэтому наноразмерные материалы и структуры являются самоорганизующимися устойчивыми системами, обеспечивающими кооперативное поведение электронных, фононных и других подсистем и обладают недостижимыми для массивных структур механическими и динамическими характеристиками.

Роль дефектов в формировании наночастиц и нанокompозитных структур

Фактором, оказывающим существенное влияние на удельную внутреннюю энергию, а значит, и на свойства наночастицы, является наличие в ней различного рода дефектов. Природа возникновения дефектов и их влияние на свойства нанокompозитной частицы и структуры в целом может рассматриваться с двух точек зрения. С одной стороны, важным является обеспечение стабильности дислокаций, препятствие их образованию и движению по границам зерен (что определяет свойства твердости, эластичности и других механических характеристик). С этой точки зрения возникающие дефекты и их стабилизация определяются также размерами зерен (наночастиц). С другой стороны, специальное внедрение точечных и протяженных

дефектов может рассматриваться как создание дополнительных квантовых и локализованных областей. Формирование дефектов внутри наночастиц, а также на границе раздела или в матрице позволяет увеличивать внутреннюю энергию системы. Это определяет свойства создаваемых структур, так как дополнительное введение дефектов, например, при радиационных воздействиях (облучение высокоэнергетическими электронами, ионами, нейтронами и т. д.) способно существенно изменять как термодинамическое состояние наночастиц и структур, так и их важнейшие физические свойства. В этом случае с энергетической точки зрения точечный дефект может быть рассмотрен как наночастица и определяться размерными факторами, а протяженный — как граница раздела с образованием двойного электрического слоя и локализацией электронных и фононных подсистем.

Рассмотрим условия обеспечения устойчивости дефектов. В соответствии с исследованиями роли дефектов в наноструктурных материалах [30] фактором, определяющим стабильность дислокаций, является размер наночастиц (нанокристаллов) материала. Более того, существует определенный критический размер наночастиц, обуславливающий устойчивость дефектов и, соответственно, достижение необходимых свойств композитного материала в целом. Критические размеры нанокристаллитов для различных материалов приведены в табл. 3.

Иерархия шкал стабильности дефектов в нанокристаллических материалах приведена ниже [41]:

Электростатическая неустойчивость (генерация подвижных дефектов электронным потоком)	$\Lambda_e < 1-2$ нм
Объемная неустойчивость (очистка объема наночастиц от дислокаций)	$\Lambda = 10-50$ нм
Точечная неустойчивость (появление точечных дефектов в тонких пленках или нанокристаллитах с покрытием)	$h_c = 1-100$ нм
"Пентагональная" неустойчивость (перемещение некристаллографических нуклидов в правильных кристаллах)	$A = 1-10$ нм
Релаксационная неустойчивость (формирование дефектов в нанокристаллитах с пентагональной симметрией)	$A_g > 2-5$ нм

Таким образом, с точки зрения теории дефектов и получения стабильных структур, важную роль играет обеспечение определенного размера наночастиц. Эти данные согласуются и с выявленными ранее закономерностями формирования устойчивых наночастиц при образовании твердой фазы.

Таблица 3

Критический размер нанокристаллита (нм) для различных материалов

Форма нанокристаллита	Материал			
	Cu	Al	Ni	μ -Fe
Сферическая	38	18	16	3
Цилиндрическая	24	11	10	2

О размерных свойствах частиц в нанокompозитных структурах

Выше было показано, что существует определенная связь между структурой нанокompозитного материала, определяющей значение внутренней энергии системы, и ее свойствами, причем наилучшей комбинацией свойств (механических, оптических и др.) обладают именно системы с большим значением внутренней энергии. Поэтому для получения заданных свойств наносистемы необходимым условием является повышение ее внутренней энергии, которой на структурном уровне можно управлять изменением размера наночастиц, входящих в состав нанокompозита, структурой границ раздела, введением различного рода дефектов.

Нами был проведен анализ существующих методов получения наноразмерных структур. Суть анализа заключалась в выявлении размерных границ устойчивости наночастиц, учитывая, что наиболее устойчивые частицы в процессе синтеза должны образовываться чаще, чем все остальные. Причем основной интерес вызывало обнаружение минимально возможных размеров устойчивых частиц, так как в этом случае влияние поверхностной составляющей на свойства нанокompозита должно быть максимальным. При анализе рассматривались как методы синтеза наночастиц из отдельных атомов и молекул (т. е. агрегация), так и методы получения наночастиц из массивного материала (т. е. диспергирование и пр.).

С атомно-молекулярной точки зрения по мере возрастания числа атомов в ансамбле возникает такое устойчивое состояние, когда средняя частота присоединения атомов к ансамблю становится равной средней частоте отрыва и дальнейшее присоединение атомов к нему не способствует его прогрессивному росту. Такой ансамбль рассматривается как критический зародыш новой фазы. Результаты оценки критических зародышей для ряда металлов и числа атомов, составляющих критический зародыш, представленные на рис. 2, позволяют говорить о том, что размеры критических зародышей лежат в пределах 1–2 нм с содержанием в них атомов 10^2 – 10^3 [31, 32].

Наиболее общей кинетической закономерностью формирования наноразмерных частиц (НРЧ) является сочетание высокой скорости зарождения металлосодержащей фазы с малой скоростью ее роста. Сформировались два основных подхода получения НРЧ — конденсационный (физическими и химическими методами) и диспергирующий. Первый связан со "сборкой" НРЧ из отдельных атомов металла в ходе фазового превращения, второй — с измельчением грубодисперсных частиц до размеров НРЧ. В химических способах основным "поставщиком" формируемого материала служат химические превращения, но образование новой фазы обязательно связано с фазовым переходом

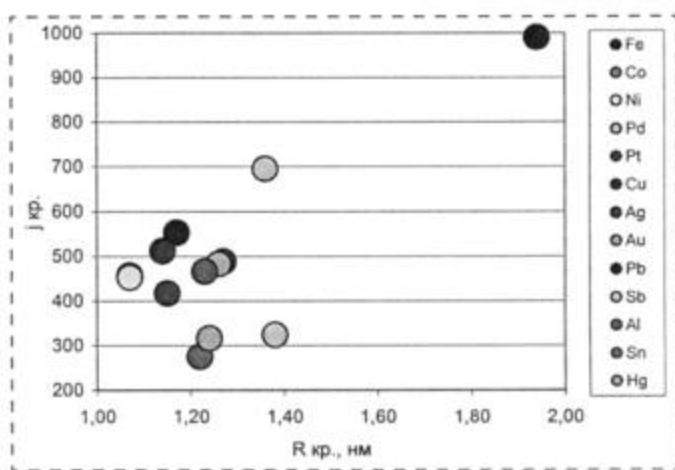


Рис. 2. Радиус критического зародыша $R_{кр}$ и число атомов $j_{кр}$, его образующих, при кристаллизации металлов из расплава (при гомогенной конденсации)

(физическим процессом). Значительно реже НРЧ получают путем механического диспергирования массивных частиц, но зато интенсивно развивается акустическое диспергирование твердых тел. Указанные способы позволяют получать металлосодержащие частицы различного уровня дисперсности с разнообразными физико-химическими свойствами [1, 32–47].

Результаты оценки различных методов получения НРЧ позволяют заключить, что минимальный размер стабильных наночастиц составляет в среднем около 1–10 нм в зависимости от вида частиц, метода и условий получения. Ниже приводятся примеры формирования частиц различными методами и основные характеристики получаемых НРЧ.

При газофазном синтезе получаемые испарением и конденсацией НКЧ имеют размер от 1,5 нм до нескольких сотен нанометров (Au, Zn, Cd, Se, As и др.). Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Таким способом получены кластеры Sb, Bi и Pb, содержащие 650, 270 и 400 атомов соответственно [45–47]. При вакуумном испарении получены порошки НРЧ Ag, Au, Pd, Cu, Fe, Ni, Co со средним диаметром частиц 1,5–8 нм [32]. Технология низкотемпературной плазмы позволяет получать порошки НРЧ Al, Li, Ni, Fe, W, Mo и другие со средним диаметром d частиц 5–100 нм и высокодисперсные порошки Fe, Al, Ti, Cu, Ni, In с $d = 3$ –80 нм [32].

Методом газодинамического генерирования кластеров получены частицы Cu со средним диаметром до 2,5 нм с узким распределением по размерам, в среде Ag получены наноразмерные частицы Bi, In, Pb с диаметром 4–9,5 нм, Ag с диаметром 4–11 нм [32].

При диспергировании и механосинтезе нанокристаллических порошков B, Ti, Zr, Hf, Vd, Ta, W

минимальный размер полученных частиц составляет 1,5–10 нм, причем в большинстве случаев дальнейшее диспергирование порошков не приводит к уменьшению размеров частиц [1, 34, 35].

С применением ультразвука получены порошки НРЧ и нанокмозиты ряда металлов, сплавов и карбидов со средними размерами частиц 1–20 нм. Например, при сонолизе растворов $\text{Fe}(\text{Co})_5$ образуются неагломентированные НРЧ Fe с логарифмически нормальным распределением частиц по размерам со средним диаметром $1,9 \pm 0,1$ нм. Получены агломераты НРЧ Pd (цепочки размером 80 нм из частиц 1–5 нм), Fe и сплава Co/Fe (агрегаты 10–20 нм из частиц диаметром 4–6 нм), феррита никеля NiFe_2O_4 (фрактальные агрегаты из частиц менее 10 нм) [36, 37].

При детонационном синтезе и электровзрыве получен синтезированный алмазный нанопорошок, который характеризуется малой дисперсией и основная доля частиц имеет размер 3–5 нм [38]. В кислородсодержащей среде удалось получить НРЧ оксидов металлов. Например, при электровзрыве Al-провода в среде $\text{N}_2 + \text{O}_2$ получают порошки Al_2O_3 со средним размером частиц около 4,1–20 нм, AlN в атмосфере NH_3 с $d = 5$ нм [39].

При термическом разложении минимальный размер полученных устойчивых частиц составляет 1–5 нм. Нанокристаллический порошок нитрида AlN, полученный разложением в аммиаке при 900 К полиамидимида аммония, и порошок нитрида титана, полученный разложением полититанимида, характеризуются средним размером частиц 8 нм [1].

Ультрадисперсные (2–5 нм) порошки железа были синтезированы при восстановлении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в водородной плазме импульсного разряда.

Коллоиды, содержащие устойчивые двух-, четырех- и пятиоболочечные кластеры металлов (1,8–2,4 нм) и состоящие из 55, 309 и 561 атома, получают при восстановлении соответствующих комплексов металлов (Pt, Au, Pd и др.) водородом или дибораном; получены НРЧ кобальта размером 1–1,5 нм и менее [32, 40].

При восстановлении водородом получены стабилизированные частицы металлического никеля со средним размером 5–25 нм, НРЧ Fe_2P диаметром 2–8 нм и Fe_2O_3 — 7,5–22,5 нм.

Синтезированы углеродсодержащие биметаллические НРЧ $[\text{PtRu}_5]/\text{C}$ — частицы со средним размером 1,5 нм [32, 41], (Pd) Cu — со средним диаметром 2–14 нм (диаметр ядра 1,5–7,5 нм), (Au) Pd — 2,7 нм, (Pd) Pt, (Au) Pt — 23,5 и 22,5 нм (диаметр ядра 3,5 и 4,5 нм) [32, 42].

Методом плазмохимического синтеза получены порошки, частицы которых являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более [43].

Осаждением из коллоидных растворов получают металлические кластеры Au, Pt, Pd и другие, содержащие от 300 до 2000 атомов (от 1,5 нм). [44].

Криохимический синтез позволяет получать матрично стабилизированные кластеры НРЧ в процессах конденсации атомов металлов при низких температурах. Например, при получении серебра путем криохимической соконденсации паров металла с изопропанолом, ацетонитрилом, толуолом наблюдались кластеры серебра со средним размером частиц 9–21 нм, кобальта (4–50 нм) [1]. Получены стабилизированные моно- и полиметаллические частицы путем вдувания в токе инертного газа паров металлов в органические растворители — органополи биметаллических частиц размером 1,5–4 нм [45].

Термолизом металлосодержащих прекурсоров — солей неорганических и органических кислот простых и комплексных катионов металлов, многих металлоорганических соединений — получают НРЧ металлов и (или) их оксидов в индивидуальном состоянии и в виде составных частей нанокмозитов. Термолиз карбониллов металлов в жидких средах позволяет получать высокодисперсные частицы металлов, средний размер которых 6–11 нм [32]. При твердофазном термолизе металлоорганических прекурсоров средний размер частиц в зависимости от их природы составляет: 1,5–7 нм (GaN), 6–8 нм (Cr, Ni), 5–25 нм (TiAl_3), 10–150 нм (металлоуглеродные частицы, образующиеся в ходе термического превращения в вакууме аморфизированного углерода с металлическими Fe, Co, Ni), 50–200 нм (Ag, Pb, Cd и др.) [32, 46].

Большой интерес также вызывает возможность применения биотехнологических процессов для получения нанокристаллов. Примером удачного их использования является синтез нанокристаллов CdS, в процессе которого в качестве переносчиков серы к напыленным на поверхность подложки ионам кадмия использованы определенные пептиды. В результате была получена своеобразная мозаика из нанокристаллов CdS, имеющих преимущественный размер 2,1 нм [47].

Обобщенные результаты анализа распределения минимальных размеров устойчивых наноразмерных "первочастиц" по числу методов их получения представлены на рис. 3.

Таким образом, основываясь на экспериментальных данных, можно сделать вывод о существовании диапазона минимального устойчивого размера при формировании (или зарождении) твердой фазы. В многочисленных публикациях, посвященных быстрой кристаллизации твердых веществ из насыщенных растворов, расплавов, синтезе нанокристаллических материалов и т. д., обнаруживалась одна и та же особенность процесса образования новой твердой фазы: независимо от класса веществ, их состава, кристаллической структуры и характера связей, первые кристаллиты новой твердой фазы имели размер от 0,5–2 до 8–10 нм, которые затем могли срастаться на более поздних стадиях кристаллизации. Если учесть различие

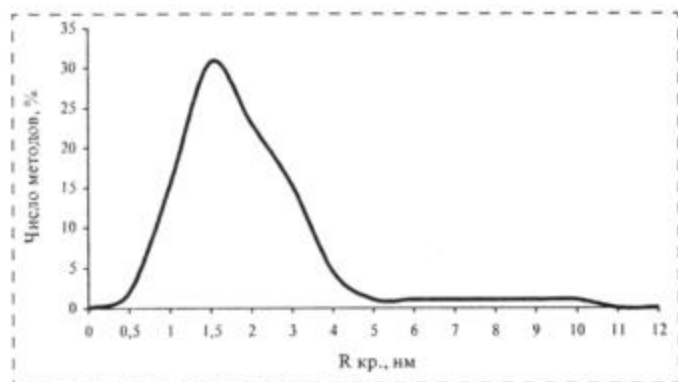


Рис. 3. Распределение размеров минимальных устойчивых наноразмерных "первоначальных" по числу методов их получения

размеров ионов, атомов или молекул, образовавших эти первоначальные кристаллиты, оказывается, что все они состоят из примерно одинакового числа частиц — в среднем от 300 до 550.

По нашему мнению, такой диапазон устойчивости связан с особенностью строения частиц, которое обуславливает достижение максимума конфигурационной энтропии, определяющая роль которой уже известна во многих твердофазных процессах [48, 49]. Суть данной теории состоит в следующем. Все кристаллы, независимо от их индивидуальных свойств и различий, имеют одно общее свойство, влияющее на конфигурационную энтропию: у них есть поверхность и внутренний объем. Каждая частица — структурный элемент внутреннего объема кристалла — имеет определенную координацию связей. Та же частица, занимающая нормальный узел кристаллической решетки на поверхности кристалла, имеет меньшее число соседних частиц и, следовательно, связей, обладает некоторой лишней поверхностной энергией и, наконец, возможностью непосредственного обмена или взаимодействия с внешней средой. Конфигурационная энтропия достигает максимума для любого твердого тела при равенстве числа атомов в объеме и на поверхности тела [50]. Причем абсолютным максимумом конфигурационной энтропии обладает частица единственного размера, состоящая из 410 одинаковых по размеру структурных элементов [50]. Это положение достаточно наглядно объясняет устойчивость образования "первоначальных" в диапазоне 300—500 атомов.

Данный параграф позволяет сделать вывод о том, что удельная плотность энергии, заключенная в единице объема твердого тела, имеет максимум. Положение максимума приходится на размер частиц в диапазоне 2,0—8,0 нм в зависимости от химического состава и структуры частицы. Таким образом, можно сделать вывод о том, что энергоемкость материала определяется размерным фактором и целиком зависит от соотношения объема к

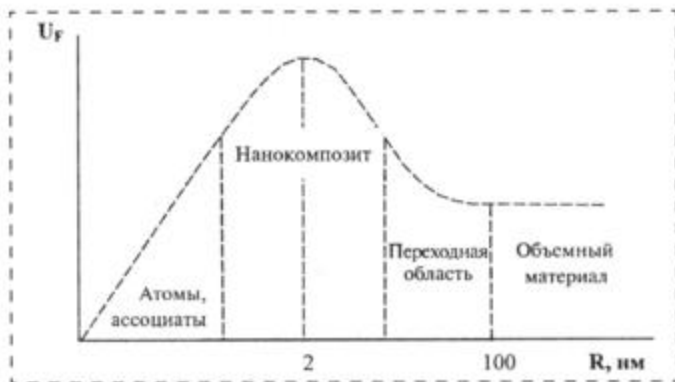


Рис. 4. Зависимость удельной внутренней энергии твердого тела от размера частицы, имеющей границу раздела (при постоянных объеме V и температуре T)

поверхности и "дефектной" составляющей частицы, т. е. ее структуры (рис. 4).

Размеры наночастиц 1—10 нм соответствуют огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу и др.) как от блочного материала, так и от индивидуального атома или молекулы, особо заметны отличия для полупроводниковых частиц. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд, повышается температура плавления от 400 до 1600 °C [51].

Это определяется тем, что электрическая структура наночастицы принципиально отличается, с одной стороны, от отдельного атома, а с другой стороны, от объемного твердого тела. Наноккомпозит сочетает в себе свойства отдельных атомов, имея дискретные электронные уровни, а также свойства объемного твердого тела, имея валентную зону и зону проводимости (рис. 5).

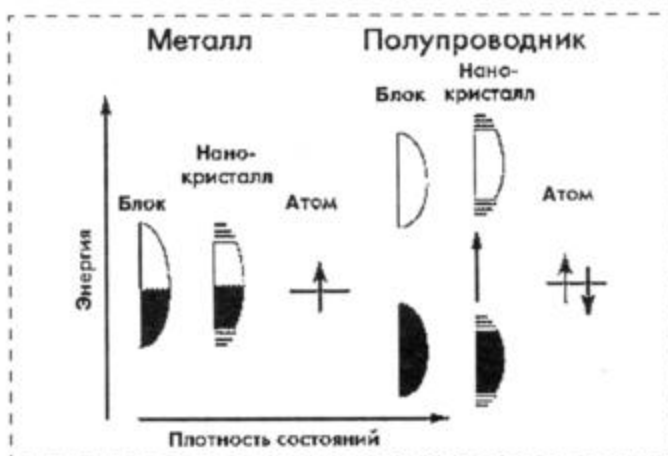


Рис. 5. Заполнение электронных уровней в металле и полупроводнике [52]

Энергетическая зона металла, независимо от размера его частиц, заполнена не вся, поэтому электроны могут переходить на более высокие уровни. У полупроводника же валентная зона заполнена целиком и отделена от зоны проводимости на 2—3 эВ. Из-за малых размеров полупроводниковых нанокристаллов эти зоны расщепляются, что приводит к эффективному увеличению ширины запрещенной зоны (до 4,5 эВ) [52].

Роль границ раздела в нанокompозитных структурах

До сих пор мы рассматривали размерные свойства частиц нанокompозитного материала, принципиальным является также вопрос о взаимодействии одной наночастицы с другой. Поэтому структура границ раздела, локально возникающих между отдельными частицами, также является одним из критических параметров, определяющих свойства нанокompозитных материалов.

На границе раздела двух сред возникает двойной электрический слой, что приводит к изменению модуляции электрического поля и возникновению зависимости ширины запрещенной зоны от структуры материала, а значит, и от толщины покрытия. Движущая сила процесса образования двойного электрического слоя описывается уравнением Гиббса [53]:

$$d\sigma = \Gamma_i d\mu_i, \quad (9)$$

где σ — поверхностное натяжение; Γ_i — величина адсорбции (число атомов, адсорбированных на единицу поверхности в единицу времени); μ_i — химический потенциал. Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно в результате уменьшения в системе энергии Гиббса поверхностного слоя. Уменьшение энергии Гиббса поверхностного слоя должно приводить к увеличению электрической энергии. Соотношение между поверхностной и электрической энергиями можно получить из обобщенного уравнения первого и второго закона термодинамики при $V = \text{const}$ и $n = \text{const}$:

$$dG = -SdT + \sigma dF + \varphi dq, \quad (10)$$

где G — потенциал Гиббса; q — заряд поверхности; φ — электрический потенциал; σ — поверхностное натяжение; S — энтропия; F — площадь. При $T = \text{const}$ уравнение имеет вид:

$$dG = \sigma dF + \varphi dq. \quad (11)$$

Полный дифференциал энергии Гиббса при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$dG = \sigma dF + Fd\sigma + \varphi dq + qd\varphi. \quad (12)$$

Вычитая (12) из (11), получим:

$$Fd\sigma = -qd\varphi. \quad (13)$$

Если разделить полученное соотношение на площадь поверхностного слоя и обозначить $q_F = q/F$ (q_F — заряд единицы поверхности), получим уравнение Липпмана [54]:

$$d\sigma/d\varphi = -q_F. \quad (14)$$

Если система стремится к равновесию вследствие самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии без подвода извне электрической энергии, то обычно знаки заряда и потенциала двойного электрического слоя совпадают и уменьшение поверхностного натяжения сопровождается увеличением абсолютного значения электрического потенциала.

Вместе с тем, дифференциальная емкость двойного электрического слоя, как и любого конденсатора, определяется соотношением [54]

$$C = dq/d\varphi. \quad (15)$$

Подставляя его в уравнение Липпмана, получим [54]

$$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -\frac{dq}{d\varphi} = -C. \quad (16)$$

Это уравнение показывает возможность определения емкости двойного электрического слоя, если известна зависимость $\sigma(\varphi)$.

Если принять, что емкость C двойного электрического слоя не зависит от потенциала, то

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -C\varphi; \quad d\sigma = -C\varphi d\varphi. \quad (17)$$

Проинтегрировав уравнение (17), получим:

$$\sigma_{\text{max}} - \sigma = C \left[\frac{\varphi^2}{2} - \frac{\varphi(0)^2}{2} \right]. \quad (18)$$

Пределы интегрирования от $-\sigma$ до σ_{max} и от φ до φ_0 (заряд равен 0), тогда

$$\sigma = \sigma_{\text{max}} - C \frac{\Delta\varphi^2}{2}. \quad (19)$$

Теоретическая электрокапиллярная кривая зависимости поверхностного натяжения, заряда и емкости двойного электрического слоя от потенциала и влияния поверхностно-активных веществ представлена на рис. 6. Управляя потенциалом электрического слоя, можно оказывать влияние на поверхностное натяжение, внутреннюю энергию системы, а следовательно, определять необходимые ее свойства [53—55].

Из уравнения (13) следует, что энергия поверхности может трансформироваться в электрическую энергию, тем самым определяя электрофизические характеристики нанокompозитной структуры. На границе раздела между наночастицами появляется двойной электрический слой за счет уменьшения поверхностной энергии наночастиц (13) и, как

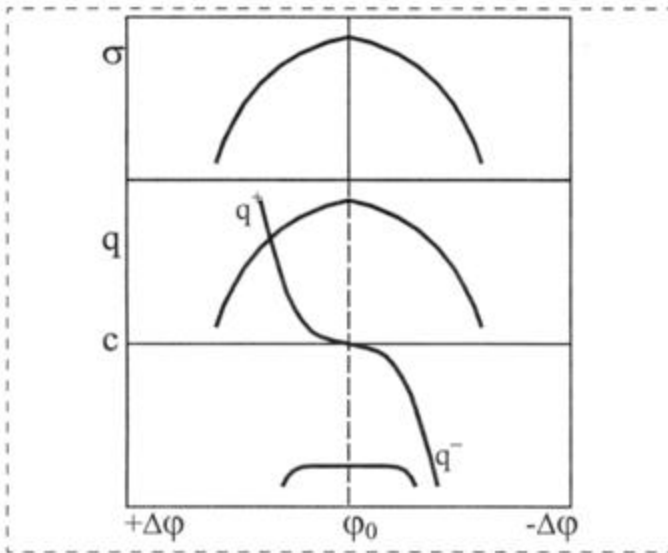


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения, заряда и емкости двойного электрического слоя от потенциала и влияния поверхностно-активных веществ

следствие, меняется поляризуемость, а значит, изменяются оптические и электрофизические характеристики нанокompозитных материалов. В связи с тем, что поверхностная энергия наночастицы определяется ее размером и структурой, очевидно, что поляризуемость материала также будет зависеть от размера частицы и структуры нанокompозитного материала (формы частиц и их расположения друг относительно друга). Кроме того, уравнения (14)—(19) свидетельствуют о том, что механические и электрофизические свойства нанокompозитного материала могут изменяться под воздействием факторов окружающей среды. Например, наличие электрического поля может изменять зарядовое состояние и тем самым влиять на поверхностное натяжение наночастицы. Таким образом, можно сделать вывод о существовании механизма самоорганизации нанокompозитной структуры в зависимости от внешних условий.

Уравнения (16)—(19) также показывают, что при формировании границы раздела изменяются σ и μ . В результате появляется новая составляющая, которая по своим свойствам и функциональному назначению принципиально отличается от нано-

частицы. Функциональное отличие заключается в том, что если наночастицу можно ассоциировать с накопителем внутренней энергии, то граница раздела осуществляет функцию перераспределения накопленной наночастицами энергии в нанокompозитной системе.

Уравнения (9)—(19) описывают как движущую силу перераспределения энергии (снижение поверхностного натяжения σ и выравнивание химического потенциала μ), так и механизм этого перераспределения (возникновение заряженных частиц на границе раздела и образование двойного электрического слоя). Таким образом, достаточно четко определяются движущие силы и механизмы процессов самоорганизации в нанокompозитном материале. Появление встроенного заряда на границе раздела между наночастицами в нанокompозитном материале приводит также к динамической поляризуемости. Нанокompозитный материал имеет свойство активно реагировать на внешнее высокочастотное поле. Таким образом, оптические, магнитные и электрические свойства нанокompозита определяются не только свойствами нанокристаллита и границы раздела, но и имеют отклик на внешнее высокочастотное поле при использовании металлических наночастиц. Кластеры, имеющие границу раздела с полупроводниковым материалом, могут создавать перекрывающиеся области обеднения, что приводит к появлению полуизолирующих свойств. Если концентрация кластеров достаточно высока, то наличие встроенных электрических полей должно способствовать быстрому захвату и рекомбинации носителей заряда. Таким образом, появляется возможность создания материала для сверхбыстродействующей электроники, в которой может быть реализована идеология одноэлектронного транспорта [47].

Влияние границ раздела на механические свойства нанокompозита. С физико-химической точки зрения возможны три различных случая структуры границ раздела [30, 56, 57]. Материалы с металлическим типом связи могут формировать когерентные границы раздела с металлами или материалами с металлическими связями (например, TiC/TiB₂) (рис. 7, а). В результате этого достигается хорошая адгезия. На границах раздела между металлическими и ионными материалами (например, TiC/Al₂O₃)

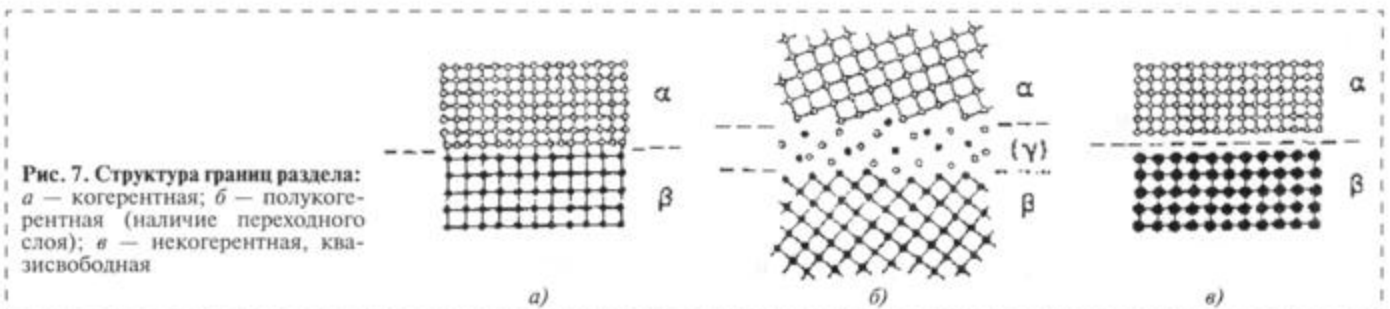


Рис. 7. Структура границ раздела: а — когерентная; б — полукoгерентная (наличие переходного слоя); в — некогерентная, квазисвободная

почти всегда есть переходный слой (рис. 7, б). Поведение таких композитов сильно зависит от структуры этого переходного слоя. Границы раздела между ковалентными материалами (например, V_4C/Al_2O_3) являются квазисвободными, а следовательно, адгезия между этими материалами плохая (рис. 7, в).

Таким образом, формирование границы раздела может осуществляться как на структурном уровне, так и электрофизическом. Ниже будет рассмотрено влияние структуры границы раздела на различные свойства нанокompозитных материалов, условия и требования к границам раздела для конкретного случая.

Увеличение твердости в многослойных структурах за счет введения большого числа когерентных границ раздела объясняют две близкие теории (Кохлера и Холлека) [58]. Для повышения твердости в многослойных структурах толщина слоев должна быть такой, чтобы дислокации не могли образовываться внутри слоев. Если в мягком слое $M1$ возникает дислокация, она будет двигаться к границе раздела. Возникающая упругая деформация в слое $M2$ вызовет отражающую силу, которая будет препятствовать пересечению дислокацией границы раздела. Поэтому твердость таких многослойных структур будет много больше, чем ожидаемая по правилу смеси.

В области толщин, в которых модель Кохлера применима, максимальное значение критического касательного напряжения σ , которое перемещает дислокацию из мягкого слоя $M1$ в твердый слой $M2$, может быть записано в виде

$$\sigma = \frac{G_2 - G_1}{G_2 + G_1} \frac{G_1(\lambda_1 - 4b)\sin\varphi}{8\pi(\lambda_1 - 2b)}, \quad (20)$$

где G — модуль сдвига материалов; λ_1 — толщина мягкого слоя; b — вектор Бюргерса; φ — угол между локкостью скольжения дислокации и границей раздела $M1/M2$. Эта теория предсказывает, что твердость зависит главным образом от разницы в модулях сдвига материалов и от угла φ . При малой толщине слоев, но в случае $\lambda_1 \gg 4b$ получим, что максимальное значение σ будет определяться формулой

$$\sigma = \frac{G_2 - G_1}{G_2 - G_1} \frac{G_1 \sin\varphi}{8\pi}. \quad (21)$$

Кохлер полагал, что его теория будет справедлива в случае, когда один из слоев — аморфный. Были сделаны попытки создать многослойные структуры CN_x и нитридов переходных металлов TiN и ZrN . Однако с уменьшением толщины слоистой структура исчезала и образовывалась нанокристаллическая композитная структура.

Теоретические предпосылки были подтверждены экспериментально. Было показано, что в многослойных металлических структурах модуль Юнга и прочность на растяжение много больше, чем

можно ожидать по правилу смеси и, более того, они увеличиваются с уменьшением толщины слоев. Это, в свою очередь, увеличивает твердость многослойных структур в 2—4 раза при уменьшении периода чередования слоев до 5—7 нм.

Ниже приведены экспериментальные данные по твердости (ГПа) [58]:

Однослойные пленки	
Mo	3,2
NbN	15
Сверхрешетки с периодом чередования слоев, нм	
4,1	28
6,5	26
9,9	21

Таким образом, можно ожидать, что синтез нанокompозитов с прочными границами зерен, таких как нанокристаллические/аморфные (nc-/a-) или нанокристаллические двухфазные композиты с когерентными границами зерен (подобно тому, что предложено для многослойных структур) поможет избежать сдвига по границам зерен. Это было подтверждено экспериментально. Во всех случаях, когда прочный материал имел начальную твердость более 20 ГПа, твердость нанокompозита превышала 40 ГПа. Для получения сверхтвердых нанокompозитов необходимо, чтобы аморфная или вторая нанокристаллическая фаза обладали высокой структурной гибкостью для того, чтобы приспособиться к когерентной деформации без образования свободных связей. Оба материала должны быть тугоплавкими, чтобы рабочая температура не превышала половины температуры плавления или разложения. В этом случае наноструктура будет стабильна и сдвиг по границам зерен не будет иметь место.

Исходя из вышесказанного, легко определить круг материалов, которые можно использовать для создания сверхтвердых нанокompозитов. Многие переходные металлы M_nN , такие как Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, образуют стабильные нитриды, которые кристаллизуются во время осаждения при достаточно низких температурах порядка 100 °C. Вместе с тем, нитрид кремния растет аморфным даже при температурах выше 1000 °C и обладает желаемой структурной подвижностью. TiN и Si_3N_4 не смешиваются до температур порядка 1000 °C. Поэтому можно ожидать, что граница раздела nc — TiN — Si_3N_4 будет достаточно прочной, чтобы избежать сдвига по границам зерен.

Список литературы

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.
2. Workshop Report: SRC/NASA Ames Workshop on Emerging Opportunities and Issues in Nanotubes and Nanoelectronics; Workshop: November 12—13, 1998; (SRC/NASA) / D. Herr, M. Meyarpan and V. Zhirnov.
3. National Nanotechnology Initiative: Leading to the Next Industrial Revolution: Internal government report, supplement to the President's FY 2001 Budget, 2000.

4. **Nanostructure Science and Technology: Worldwide status and trends.** NSTC Report, Kluwer Academic Publ., 1999.
5. **Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom.** NSTC Report, 1999.
6. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report.** NSTC Report, Kluwer Academic Publ., 2000.
7. **Russian Research and Development Activities on Nanoparticles and Nanostructured Materials** (proceedings of an August 1997 workshop held in St. Petersburg, Russia).
8. **R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States** (proceedings of a May 1997 workshop held in Arlington, VA).
9. **Ормонт Б. Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973. С. 389.
10. **Петров Ю. И.** Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
11. **Sleptsov V. V., Elinson V. M., Baranov A. M., Tereshin S. A.** Optical and Electrical properties of quantum-dimensional Multilayer Structures Based on Carbon Films. Wide Band Gap Electronic Materials NATO ASI Series. 3 High Technology, 1995, 1, P. 257–264.
12. **Polyakov V. I., Perov P. I., Ermakov M. G., Ermakova O. N., Sleptsov V. V., Elinson V. M.** Electrical and photo-electrical characteristics of heterostructures with amorphous carbon layers. Thin Solid Films, 1992, 212, P. 226–231.
13. **Баранов А. М., Елинсон В. М., Кондрашов П. Е., Слепцов В. В.** Влияние толщины пленок α -C на механизм переноса носителей заряда // Письма в ЖТФ, 1989, 16 (3), С. 36–39.
14. **Sleptsov V. V., Kyzin A. A., Baranov A. M., Elinson V. M.** Optical absorption in α -C:H multilayer periodic structures // Diamond and Related Materials. 1992. 1. P. 570–571.
15. **Sleptsov V. V., Kyzin A. A., Baranov A. M., Elinson V. M.** Electrical and optical properties of carbon films. In Book // Physics and Technology of Diamond Materials. Moscow, Poland Publishers, 1994, P. 87–87.
16. **Meng F., Schlup J. R., Fan L. T.** Fractal Analysis of Polymeric and Particulate Titania Aerogels by Absorption Chem. Mater., 1997, 9, P. 2459.
17. **Смирнов Б. М.** Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
18. **Иванова В. С.** Прочность и пластичность композитных материалов // Металловедение и термическая обработка, 1975.
19. **Кузнецов В. Д.** Физика твердого тела. Томск, Красное знамя, 1937.
20. **Рейндер П. А.** Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958.
21. **Ормонт Б. Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1973.
22. **Chen Y. Y., Yao Y. D., Jen S. U., Lin B. T., Lin H. M., Tung C. Y., Hsiao S. S.** Specific Heat Study of Nanocrystalline Palladium. Phys. Rev. 1995. B. 52. P. 9364.
23. **Ho J. C., Hamden H. N., Chen Y. Y., Lin S. H., Yao Y. D., Willey R. J., Oliver S. A.** Low Temperature Calorimetric Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles. Phys. Rev. 1995. B. 52. P. 10122.
24. **Nir D.** Intrinsic stress in diamond-like carbon films and its dependens on deposition parameters // Thin Solid Films, 1987. 146. P. 27–43.
25. **Robertson J.** Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon // Third International Conference on the New Diamond Science and Technology (ICNDST-3) jointly with the 3rd European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings, Heidelberg, Germany, August 31 – September 4, 1992. P. 984–989.
26. **Дятлов В. Л., Коряшкин В. В., Потапов Б. С., Фадеев С. И.** Пленочная электромеханика, Новосибирск: Наука, 1991.
27. **Rossi E., Andre F.** Low-temperature synthesis of diamond films in thermoassisted RF-plasma CVD // Japanese J. Appl. Phys. 1992. 31 (3). P. 872–879.
28. **Johnson A. L., Joyce S. A., Madey T. E.** Electron-stimulated-deposition ion angular distributions of negative ions // Phys. Rev. Lett. 1988. 61 (22). P. 2578–2581.
29. **Регель В. Р. и др.** Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 110.
30. **Romanov A. E.** Properties of defects in nanostructured materials // Russian Research and Development Activities on Nanoparticles and Nanostructured Materials (proceedings of an August 1997 workshop held in St. Petersburg, Russia). P. 59–66.
31. **Гиббе Дж.** Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950.
32. **Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.** Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
33. **Петров Ю. И.** Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
34. **Попович А. А., Василенко В. Н.** Кинетика и структурообразование тугоплавких соединений при механохимическом синтезе // Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Г. Е. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 168.
35. **Давыдкин В. Ю., Трусов Л. И., Бутягин П. Ю. и др.** Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом // Механохимический синтез в неорганической химии. Под ред. Г. Е. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. С. 183.
36. **Atchley A. A., Crum L. A.** In Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects. Ed. N. Y.: VCH Press, 1988.
37. **De Caro D., Ely T. O., Mari A., Chaudret V.** Synthesis, Characterization, and magnetic studies of nonagglomerated zerovalent iron particles // Chem. Mater. 1996. 8. P. 1987.
38. **Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я. и др.** Фазовый переход алмаз—графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // ФТТ, 1997. 39. № 6. С. 1125.
39. **Валевич В. В., Седой В. С.** Получение высокодисперсных металлических порошков методом электрического взрыва в азоте пониженного давления // ПЖТФ. 1999. 25. Вып. 14. С. 81–84.
40. **Schmid G., Klein N., Morum B., Lehnert A.** Two, Four, Five-Shell Clusters and Colloids // Pure & Appl. Chem. 1990. Vol. 62. N 6. P. 1175.
41. **Lukehart C. M., Milne S. B., Stock S. R., Shull R. D.** Nanocomposites Containing Nanoclusters of Fe_2P or $g-Fe_2O_3$ // Mater. Sci. and Eng. 1995. A, 204. P. 176.
42. **Volokitin Y., Sinzig J., Schmid G., Bönemann H., De Jongh L. J.** Thermodynamic properties of nm-sized Pd and Ni particles. Z. Phys. D: At., Mol. Clusters 40. 1997. P. 136–139.
43. **Гусев А. И.** Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. С. 286.
44. **Bönemann H., Brijoux W., Brinkmann R., Dinjus E., Fretzen R., Jousen T., Korall B.** Highly dispersed metal-clusters and-colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation-catalysts // Chemical Processes in Inorganic Materials: Metal and Semiconductor Clusters and Colloids / In Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 272. 1992. P. 67–75.
45. **Itoh M., Tohno S., Adachi M., Yamamoto T., Tsukui S.** EXAFS Study of Nano-Phase Silver Particles // Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 32-2, 1993. P. 767–769.
46. **Frank A. C., Stowasser F., Sussek H., Prizhow H., Miskys C. R., Ambacher O., Giersig M., Fisher R. A.** Detonations of Galliumazides: A Simple Route to Hexagonal GaN Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. 1998. 120. P. 3512.
47. **Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В.** Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках — новый подход к формированию свойств материалов: Обзор // Физика и техника полупроводников. 1998. 32. № 5. С. 517.
48. **Дмитриев И. В.** // Работы по физической химии. Л.: Химия, 1983. С. 87.
49. **Дмитриев И. В., Верт Ж. Л.** // Работы по термодинамике и кинетике. Л.: Химия, 1970. С. 46.
50. **Дмитриев И. В.** Определяющая роль конфигурационной энтропии в строении материи. Принцип максимума конфигурационной энтропии. Самара: Самарское книжное изд-во, 1999. С. 24, 32.
51. **Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I., J.** CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift Chem. Phys. 1994. 98. P. 7665–7673.
52. **Чвалун С. Н.** Полимерные нанокомпозиты // Природа, 2000. 7. С. 4–10.
53. **Воюцкий С. С.** Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. С. 120.
54. **Антропов Л. И.** Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975. С. 252–262.
55. **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.** Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983.
56. **Santos P. V., Handhausen M., Ley L., Vicrian C.** Structure of interfaces in α -Si:H/a — SiN_x : H superlattices // J. Appl. Phys. 1991. 69. P. 778–785.
57. **Mizaki S., Yamada H., Hirose.** Optical and electrical of α - Si_3N_4 :H/a — SiH superlattices prepared by plasma-enhanced nitridation technique // J. Cryst. Sol. 1991. V. 137/138. P. 1119–1122.
58. **Verpek S.** The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol. 1999. A 17 (5). P. 2401–2421.

В. Г. Шенгуров, канд. физ.-мат. наук,
С. П. Светлов, канд. физ.-мат. наук,
В. Ю. Чалков, аспирант,
Г. А. Максимов, д-р хим. наук,
 Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета,
З. Ф. Красильник, д-р физ.-мат. наук,
Б. А. Андреев, канд. физ.-мат. наук,
Ю. Н. Дроздов, канд. физ.-мат. наук,
 Институт физики микроструктур РАН
 (г. Нижний Новгород)

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗЛУЧАЮЩИХ ТРЕХМЕРНЫХ ОСТРОВКОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ $Si_{1-x}Ge_x$ ПРИ СУБЛИМАЦИИ КРЕМНИЯ В СРЕДЕ ГЕРМАНА¹

Представлены результаты исследования условий роста островков сплавов $Si_{1-x}Ge_x$ на подложках Si(100) при выращивании их методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в среде германа. При высоких температурах (~850 °C) растут пирамидообразные, а при более низких (~650–800 °C) — куполообразные островки меньших размеров. На образцах первого типа при $x = 14\text{--}17\%$ наблюдалась интенсивная фотолюминесценция.

Введение

Самоорганизующиеся островки GeSi в последние годы представляют значительный интерес для оптоэлектронных приложений на основе кремниевой технологии. Работы, посвященные исследованию островков GeSi, выполнены в основном при наращивании их методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) или методом пиролиза гидридов кремния и германия в высоком вакууме. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Основным недостатком метода МЛЭ является нестабильность процесса испарения из жид-

¹Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 01-02-16439 и 00-02-16141), МНТП "Фундаментальная спектроскопия" (проект 08.02.043) и проектом INTAS 99-1872.

кой фазы в вакууме, а гидридного — монотонное уменьшение скорости роста с понижением температуры. Для преодоления этих недостатков был разработан новый вариант метода эпитаксии $Si_{1-x}Ge_x$ [1], сочетающий метод МЛЭSi, в котором атомарный поток Si получается путем сублимации монокристалла этого элемента, с разложением на поверхности роста молекулярного потока германа (GeH_4), напускаемого в ростовую камеру. На выращенных данным методом тонких слоях твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ была обнаружена фотолюминесценция на длине волны $\sim 7800\text{ см}^{-1}$ [2].

Целью данной работы являлось исследование возможности формирования самоорганизующихся островков $Si_{1-x}Ge_x$ при использовании сублимационной МЛЭSi в среде GeH_4 и выявление фотолюминесценции (ФЛ) в них.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой тонкие слои твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$, выращенные на подложках Si(100) при температуре 500–850 °C методом сублимационной МЛЭ в среде германа [2]. Толщину и состав слоев сплава определяли из измерений рентгеновской дифракции (РД). Низкотемпературные измерения фотолюминесценции были выполнены с помощью вакуумного Фурье-спектрометра "Bomem DA3". В качестве источника возбуждающего излучения использовали Kr-лазер ($\lambda = 647\text{ нм}$). Поверхностную морфологию образцов исследовали с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) "TopMetrix" TMX-2100 на воздухе в контактном режиме.

Структуры обычно представляли собой буферный слой толщиной $\sim 100\text{ нм}$, выращенный при температуре подложки 1000 °C, на который осаждался слой сплава GeSi с эквивалентной толщиной от 20 до 100 нм со скоростью $\sim 0,05\text{ нм/с}$. Для фотолюминесцентных исследований поверхность слоя сплава был выращен покрывающий слой.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно, что на морфологию поверхности эпитаксиальных слоев влияет несоответствие параметров решетки слоя и подложки. На рис. 1, а, б (см. третью сторону обложки) приведены снимки, снятые на АСМ со слоями, которые выращены при

Параметры роста и состава островковых слоев

Параметр	Номер образца							
	16	20	25	32	99	100	101	118
$T_p, ^\circ\text{C}$	650	650	800	800	850	850	650	800
$P_{GeH_4}, \text{Па}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
$x, \%$	20	21	15	25	17	14,5	13,5	13,5

температуре ~ 650 °С и при различных давлениях германа. Видно, что при повышении давления германа размер куполообразных островков растет. Куполообразные островки растут вплоть до температуры 800 °С (рис. 1, в, см. третью сторону обложки).

Повышение температуры до ~ 850 °С приводит к появлению пирамидообразных кластеров с разме-

рами, превышающими размеры куполообразных островков (рис. 1, з, см. третью сторону обложки).

Параметры выращенных структур приведены в таблице, из которой видно, что при температуре роста 850 °С содержание германия несколько ниже, чем в слоях, выращенных при 650 °С при одинаковом давлении германа $P_{\text{GeH}_4} = 6,7 \cdot 10^{-3}$ Па (сравнить образцы № 16 и № 99).

Увеличение размеров островков при повышении температуры роста связано, вероятно, со значительным увеличением упругих напряжений в основаниях островков. Изменение формы островков от куполообразной к пирамидообразной можно связать, по-видимому, с диффузией кремния в островки при высоких температурах роста [3]. Об этом свидетельствует снижение доли германия в островках, выращенных при более высокой температуре.

На рис. 2, а приведены спектры фотолюминесценции трех различных образцов с островками пирамидальной формы. На рисунке видно, что на спектрах наблюдается бесфононные пики (NP) и фононное повторение (ТО), связанное с Si-Si фононными колебаниями, положение которых соответствует рекомбинационному экситонному переходу в гетероструктуре $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$. В спектре слоя с куполообразной формой островков (образец № 25) также наблюдается NP и ТО пики (рис. 2, б). Там же приведены спектры, снятые при различных температурах. Видно, что с ростом температуры наблюдается гашение фотолюминесценции.

Установлены режимы роста самоорганизующихся наноструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в методе сублимационной МЛЭ Si в среде германа. При относительно низких температурах (~ 650 – 800 °С) растут островки куполообразной формы, а при повышенной температуре (~ 850 °С) — пирамидальной формы. В последних наблюдается интенсивная фотолюминесценция.

Авторы выражают благодарность П. А. Шилеву за проведение измерений на АСМ.

Список литературы

1. Толмасов В. А., Рубцова Р. А., Светлов С. П., Корнаухов А. В., Гудкова А. Д. Гетероэпитаксия слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на Si(100) из атомарного потока Si и молекулярного потока GeH_4 // Изв. вузов, сер. "Цветная металлургия". 1994. № 1–2. С. 172–175.
2. Светлов С. П., Шенгуров В. Г., Чалков В. Ю., Красильник З. Ф., Андреев Б. А., Дроздов Ю. Н. Гетероэпитаксиальные структуры $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$, полученные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией кремния в среде GeH_4 // Изв. РАН, сер. физическая. 2001. Т. 65. № 2. С. 204.
3. Востоков Н. В., Гусев С. А., Дроздов Ю. Н., Красильник З. Ф., Лобанов Д. Н., Молдавская Л. Д., Новиков А. В., Постников В. В., Филатов Д. О. Упругие напряжения и состав самоорганизующихся наноструктур GeSi на Si(001) // ФТП, 2000. Т. 34. № 1. С. 8–12.

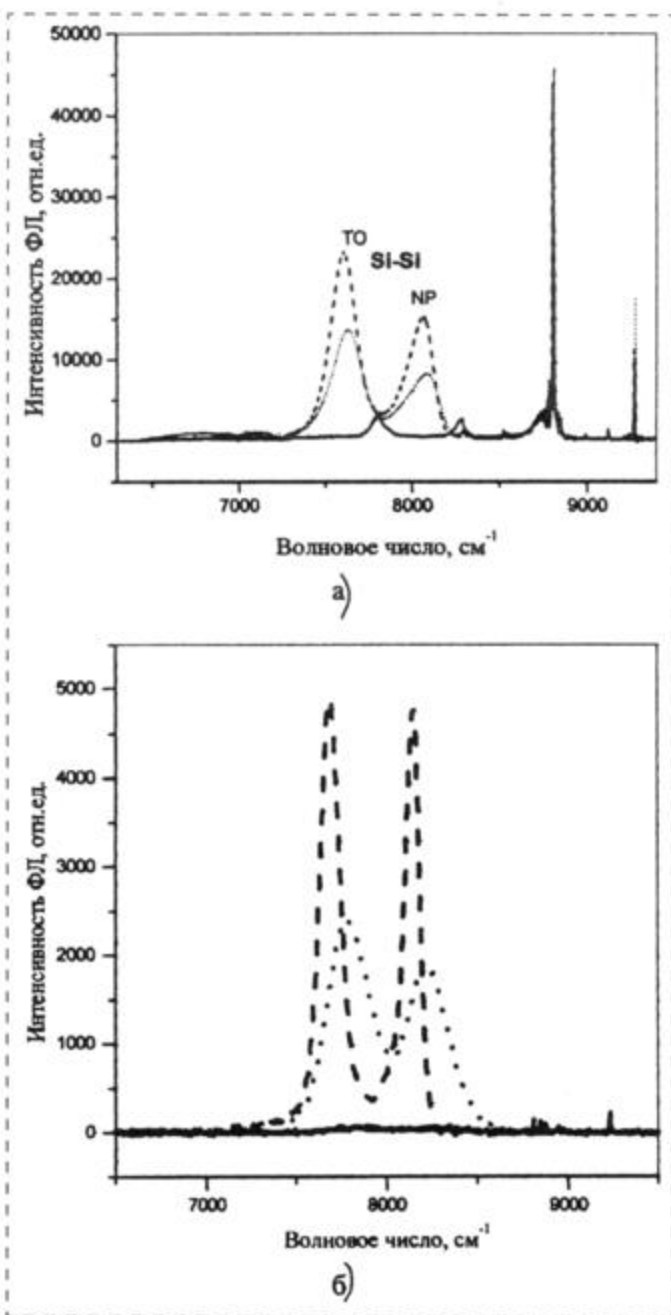


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) структур:
 а) \cdots $T_n = 850$ °С, $x = 17$ %, \cdots $T_n = 850$ °С, $x = 14,5$ %, — $T_n = 850$ °С, $x = 13,5$ %; б) $T_n = 650$ °С, $x = 15$ % при $T = 4$ К \cdots , при $T = 80$ К \cdots , при $T = 120$ К —

УДК 64.2

Р. З. Бахтизин, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Башкирский государственный университет
(г. Уфа),
Ч.-К. Шуе, Ч.-Ж. Шуе, Ю. Хасегава,
Т. Сакурай, проф.,
Институт проблем материаловедения
Национального университета Тохоку, Сендай,
Япония,
И. С. Т. Цонг, проф.,
Аризонский государственный университет,
Темпе, США

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК GaN¹

Методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции быстрых электронов на отражение в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности тонких пленок GaN(0001) in situ исследованы серии упорядоченных сверхструктур, включающих реконструкции 2×2 , 4×4 , $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, 5×5 , $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, 10×10 , а также жидкую фазу 1×1 -Ga. Пленки GaN выращивались на подложках 6H-SiC(0001) методами молекулярно-лучевой эпитаксии в сочетании с обработкой в высокочастотном разряде в азотной плазме. Из сопоставления СТМ-изображений высокого разрешения с результатами первопринципных расчетов полной энергии разработана структурная модель Ga-адатома, описывающая образование основных фаз 2×2 , 4×4 , а также фаз $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ и 10×10 , относящихся к семейству " $N \times N$ ". Для другой группы поверхностных реконструкций, к которым относятся фазы $5 \times 2,5$ и $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, характерной оказалась квазидвимерная структура, которая может быть объяснена пайерлсовскими искажениями решетки адатомов, расположенных на участках T_d .

Введение

Нитрид галлия является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления светодиодов и лазерных диодов сине-зеленого спектра и вызывает значительный интерес как со стороны физиков и материаловедов, так и разработчиков новых типов оптоэлектронных приборов, что связано с недавним технологическим прорывом в этой области, совершенным Накамурай [1]. Достижения последнего времени в изготовлении голубых светодиодов, лазеров, УФ детекторов и высокотемпературных транзисторов на основе GaN и других

¹Работа выполнялась при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант РФФИ № 01-02-17377) и Федеральной Программы "Поверхностные атомные структуры" Министерства промышленности, науки и технологий РФ (проект № 3.4.99).

нитридных материалов в значительной степени стимулировали исследования в области эпитаксиального роста нитридных полупроводников группы III и изучение характеристик этих материалов [2—4]. Тем не менее, в настоящее время лишь несколько компаний в мире производят GaN достаточно высокого качества, поэтому изучение особенностей роста этого материала по-прежнему является актуальной задачей и на этом пути все еще остается много нерешенных проблем [5, 6].

Вообще GaN представляет собой весьма специфический пример полупроводникового соединения $A^{III}B^V$. Он синтезирован из компонентов, обладающих большой разницей в атомных радиусах, электроотрицательности, способности к сцеплению, и характеризуется наличием обоих компонентов (ионного и ковалентного) химической связи. Кроме этого, GaN — это единственный пример соединения $A^{III}B^V$, который кристаллизуется в равновесной гексагональной структуре (решетке вюрцита) [5, 6]. Из-за трудностей в получении GaN в виде объемного материала (для системы GaN не существует даже фазовой диаграммы [7]) все нитридные материалы (Al/Ga/In-N) и их сплавы обычно получают с помощью гетероэпитаксиального роста на подложках с рассогласованием решеток [8]. Однако и в этом случае возникают серьезные проблемы, связанные с подбором подходящей подложки: из-за малости ковалентного радиуса азота (0,07 нм) параметр решетки всех кристаллов нитридов существенно меньше, чем у других полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Поэтому информация о локальной атомной структуре поверхности растущей пленки является принципиально важной для понимания процесса эпитаксиального роста, особенно в случае молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), а также для модернизации технологических процессов, используемых при изготовлении приборов, таких как создание омических контактов, поверхностных реакций и т. д. GaN может кристаллизоваться в структурах двух типов: стабильной гексагональной фазе и метастабильной кубической фазе. Поскольку в объемном кристалле GaN со структурой вюрцита отсутствует обратимая пространственная симметрия, гексагональная эпитаксиальная пленка, выращенная вдоль полярной подложки, всегда проявляет полярность, которая оказывает сильное влияние на структуру поверхности и процессы роста [9].

К настоящему времени методами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) уже наблюдались некоторые сверхструктуры на поверхности гексагональной пленки GaN, выращенной на 6H-SiC(0001) подложке [10, 11]. Более того, методы СТМ и теоретические исследования Смита [12, 13] позволили выявить новые аспекты в механизмах минимизации поверхностной энергии, ко-

которые оказались отличными от тех, которые наблюдались для традиционных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$.

В данной статье мы сообщаем о результатах наших *in situ* СТМ-исследований поверхностных реконструкций, наблюдавшихся на базовой плоскости (0001) эпитаксиальной пленки GaN в процессе ее роста.

Методика эксперимента

Все эксперименты проводили с помощью уникальной установки, состоящей из сверхвысоковакуумного ($4 \cdot 10^{-9}$ Па) сканирующего туннельного микроскопа, камеры МЛЭ в составе единой вакуумной системы, что позволило исследовать *in situ* процесс роста эпитаксиальных пленок [14]. Камера МЛЭ содержала шесть ячеек Кнудсена, заслонки которых управлялись автономно с помощью компьютера. Диагностика сканирующих зондов — W-острий — на атомном уровне осуществлялась с помощью встроенного в систему полевого ионного микроскопа [14, 15].

Для получения эпитаксиальных пленок GaN был разработан процесс, основанный на МЛЭ в присутствии высокочастотного разряда в азотной плазме. В качестве подложек использовали пластины гексагонального карбида кремния 6H-SiC — наилучшего из доступных материалов с точки зрения согласования параметров решеток и коэффициентов термического расширения, причем атомарно-чистую поверхность SiC(0001) со структурой 3×3 или $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ готовили с помощью разработанного нами двухступенчатого метода [16–18]. Сам процесс роста начинали с нитридации подложки, затем при 750°C наносили буферный слой AlN толщиной 15 нм для уменьшения рассогласования решеток; после этого температуру понижали до 650°C и эпитаксиальную пленку выращивали со скоростью ~ 100 нм/ч при парциальном давлении азота 0,010–0,013 Па и мощности ВЧ источника ~ 250 Вт в условиях обогащения Ga. В результате двухчасового роста поверхность приобретала характерную интерференционную окраску и для нее наблюдалась картина 1×1 ДБЭО. После дополнительного нанесения одного-двух монослоев Ga при нормальной температуре и последующего отжига при 350 – 400°C на Ga-полярной поверхности (0001) можно было получить серии упорядоченных сверхструктур 2×2 ; 4×4 ; $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$; $5 \times 2,5$; $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$; 10×10 , жидкую фазу 1×1 -Ga, а на N-полярной поверхности (0001) — реконструкции 2×4 ; 2×3 ; $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$; 6×6 ; 6×8 , в зависимости от количества нанесенного Ga и температуры отжига [17, 19]. Упорядочение поверхности наблюдали сначала с помощью ДБЭО, а затем подтверждали с помощью СТМ.

Результаты и их обсуждение

Фазы 2×2 и 4×4 . Структурную фазу 2×2 можно было получить путем нанесения при нормальной температуре одного монослоя Ga на быстро охлажденную атомарно-чистую поверхность GaN(0001) и последующего отжига в течение 10 мин при 200°C . Эта фаза соответствует стабильному фронту роста, при котором получались наиболее высококачественные тонкие пленки [7, 17], и может рассматриваться как базис поверхности (0001), т. е. Ga-полярности. Атомная структура этой поверхности проанализирована теоретически в работах [20–22].

Реконструкцию 4×4 получали в результате отжига фазы 2×2 при температуре 400°C в течение 5 мин. В этом случае естественно было ожидать частичной десорбции галлия, поэтому фаза 4×4 должна быть менее обогащена Ga, чем фаза 2×2 . На рис. 1 продемонстрирован случай сосуществования этих фаз. Структура 2×2 характеризуется равномерно расположенными яркими точками, разделенными промежутками 0,64 нм вдоль направлений наиболее плотной упаковки, в то время как фаза 4×4 образуется благодаря отсутствию каждого второго ряда ярких точек в фазе 2×2 . В зависимости от выбора геометрической модели [20–22] точки на изображении фазы 2×2 могут рассматриваться как результат туннелирования из оборванных связей N, из адатомов Ga верхнего слоя

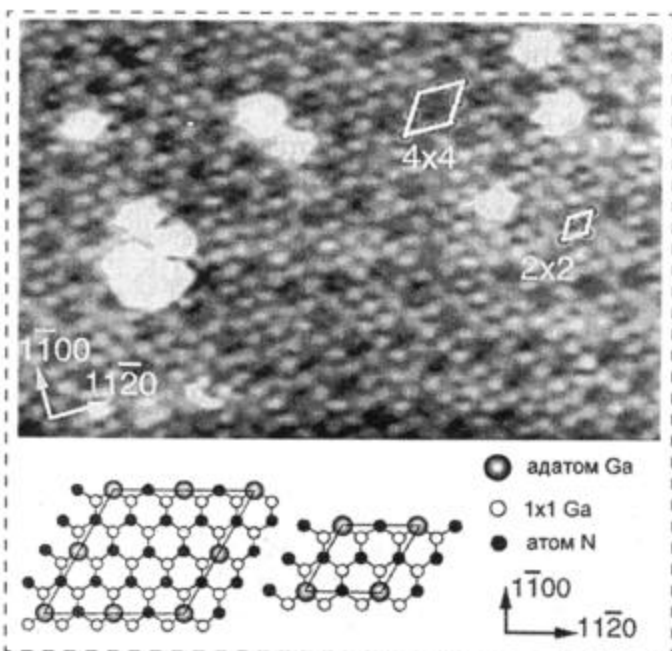


Рис. 1. СТМ-изображение высокого разрешения поверхности GaN(0001), демонстрирующее сосуществование фаз 4×4 и 2×2 ; соответствующие элементарные ячейки выделены ромбиками. Напряжение смещения между образцом и зондирующим острием $V_S = -3,0$ В, туннельный ток $I_t = 4 \times 10^{-11}$ А, площадь сканирования $12,0 \times 8,0$ нм. Ниже приведены модели Ga-адатома реконструкций 2×2 (справа) и 4×4 (слева)

или из заполненных поверхностных состояний. Модель N-адатома следует сразу же исключить из рассмотрения, поскольку маловероятно, чтобы поверхность была обогащена азотом в использованных нами условиях приготовления. Модель Ga-адатома энергетически более предпочтительна в условиях обогащения галлием, чем Ga-вакансионная модель, однако мы не можем проигнорировать и последнюю возможность из-за экспериментальной неопределенности в определении покрытия поверхности. Таким образом, яркие точки на СТМ-изображении могут быть обусловлены также туннелированием из низкоэнергетических состояний оборванных связей атомов N второго слоя. С учетом этого мы проанализировали детали обеих структур, 2×2 и 4×4 , сопоставляя наблюдавшиеся СТМ-изображения высокого разрешения с результатами первопринципных расчетов полной энергии. Как выяснилось [16, 17, 19], все они могут быть объяснены с помощью модели Ga-адатома (см. рис. 1), причем фаза 4×4 образуется просто за счет удаления одной точки в каждой элементарной ячейке поверхности 2×2 , что хорошо объясняет малую энергию активации в соответствующем фазовом переходе, а модели адатомов 2×2 и 4×4 оказываются энергетически предпочтительнее соответственно в условиях большего или меньшего обогащения поверхности галлием. В этом случае яркие точки обусловлены туннелированием из наружных адатомов Ga, расположенных на участках T_4 поверхности со структурой 1×1 объемного кристалла Ga, а рассчитанное нами распределение плотности заряда хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Согласно нашей модели, содержание Ga в фазах 2×2 и 4×4 составляет 1,25 и 1,18 монослоев соответственно. При этом было обнаружено, что кулоновское отталкивание между заряженными адатомами, расположенными в треугольной решетке, играет ключевую роль в понижении поверхностной энергии [16, 19]. Необходимо отметить, что модель фазы 4×4 не удовлетворяет правилу счета электронов [23]: в элементарной ячейке структуры 4×4 находится три избыточных электрона, каждый из которых насыщает одну оборванную связь атома Ga. Ранее мы показали, что такая конфигурация может быть стабилизирована лишь благодаря электростатическому отталкиванию между заряженными адатомами Ga, и этот тип взаимодействия может играть важную роль в минимизации поверхностной энергии других обогащенных Ga-фаз [16, 19].

Фаза 5×5 . Процедура приготовления фазы 5×5 почти такая же, как и фазы 4×4 .

В действительности нам так и не удалось экспериментально установить отчетливую границу в образовании этих двух фаз, что позволяет предположить, что их поверхностные стехиометрии почти идентичны. Полученная поверхность показывала

очень резкую, но прерывистую картину ДБЭО 5×5 в направлении $[1\bar{1}00]$. На СТМ-изображении поверхности 5×5 можно было часто видеть небольшое количество доменов со структурой 4×4 (рис. 2, а). Как видно, структура 5×5 состоит из линейных цепочек, равномерно расположенных в направлении $[1\bar{1}\bar{2}0]$. Расстояние между цепочками равно 1,58 нм и соответствует $5a_0$ (a_0 — постоянная поверхностной решетки грани GaN(0001)). СТМ-изображение высокого разрешения этой поверхности позволило установить, что в действительности каждая линейная цепочка является дублетом, состоящим из двух линий, разделенных промежутком 0,64 нм в направлении $[0\bar{1}10]$ (рис. 2, б). В свою очередь линии состоят из отдельных ярких точек, причем вдоль самих линий расстояние между точками в зависимости от периодичности расположения составляет 0,64 ($2 \times$), 0,96 ($3 \times$) или 0,7 ($2,5 \times$) нм, что приводит к одномерному беспорядку в направлении $[1\bar{1}\bar{2}0]$. Легко видеть, что преобладают точки, отстоящие друг от друга на 0,7 нм (их почти 50%); при этом распределение промежутков вдоль линии явно нерегулярное. Реконструкция 5×5 , таким образом, не имеет даже элементарной ячейки, как фазы 2×2 или 4×4 , и не принадлежит к семейству сверхструктур " $N \times N$ " [20]. Мы полагаем, что фаза 5×5 наилучшим образом может быть описана как структура " $5 \times 2,5$ ". Согласно результатам измерения профиля сканирования, контраст фазы 5×5 лишь на 0,015 нм выше по сравнению с фазой 4×4 , следовательно, это чисто электронный

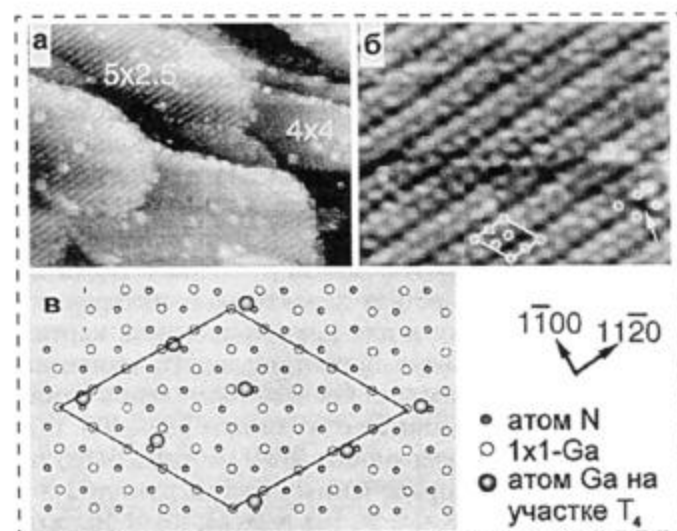


Рис. 2. СТМ-изображение заполненных состояний структурной фазы 5×5 : а — площадь сканирования $60,0 \times 60,0$ нм; б — $10,0 \times 8,0$ нм; $U_s = -3,1$ В, $I_t = 8 \times 10^{-11}$ А; в — геометрическая модель, на которой показаны возможные позиции для релаксации адатомов

эффект. Основываясь на модели фазы 4×4 , условиях приготовления и полученных СТМ-изображениях, мы разработали модель фазы 5×5 , которая приведена на рис. 2, в. Яркие точки на СТМ-изображении высокого разрешения (рис. 2, б) связываются нами с туннелированием из заполненных состояний адатомов Ga. Наблюдавшееся частичное разупорядочение структуры лучше всего может быть объяснено пайерлсовскими искажениями решетки адатомов, находящихся на участках T_4 поверхности. Как показано в [24], в квазиодномерном случае система может понижать энергию путем релаксации решетки, ведущей к образованию стабильной полупроводниковой зонной структуры. Наблюдавшаяся неравномерность в распределении положений атомов вдоль цепочки является, таким образом, результатом релаксации адатомов, занимающих участки T_4 , что отражено на предлагаемой модели фазы 5×5 (рис. 2, в). Отметим, что покрытие поверхности для этой модели составляет 1,16 монослоя, и она не удовлетворяет правилу автокомпенсации [16].

Фаза $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$. Фазу $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ pripravляли путем нанесения 2,0 монослоев Ga на свежесформированную поверхность 1×1 -Ga и последующего десятиминутного отжига при 400°C . Соответствующее СТМ-изображение этой фазы (рис. 3) позволило установить, что ее структура образована цепочками, состоящими из регулярно расположенных одиночных точек и пар точек в направлении $[11\bar{2}0]$. Цепочки разделены промежутками 0,64 нм ($2 \times$) вдоль направления плотной упаковки. На увеличенном изображении поверхности (рис. 3, з) выделена элементарная ячейка с единичным вектором m в направлении $[1\bar{1}00]$. Поскольку рассматриваемая структура достаточно сложная и элементарная ячейка в дальнейшем должна быть повернута, для анализа ее деталей на рис. 3, б в точно таком же масштабе приведено изображение фазы 4×4 . Расстояние между цепочками вдоль вектора m составляет $\sqrt{a_0}$, что приводит к величине $5\sqrt{3}a_0$ элементарной ячейки в этом направлении. В направлении вектора n элементарная ячейка включает три цепочки и простирается на расстояние $5a_0$ вдоль оси $[11\bar{2}0]$ (эта величина определена путем сопоставления белых линий на рис. 3, а с сеткой линий на изображении фазы 4×4 на рис. 3, б). Сравнивая эти сетки линий, нетрудно убедиться, что 4-кратное расстояние между линиями на рис. 3, а в точности равно 5-кратному значению периода $4 \times (6,3 \text{ нм})$ на рис. 3, б. Поэтому мы приписали этой поверхности структуру $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$. Отличительная особенность фазы $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ состоит в том, что она образована из цепочек с одномерной элементарной ячейкой длиной $25a_0$ в направлении

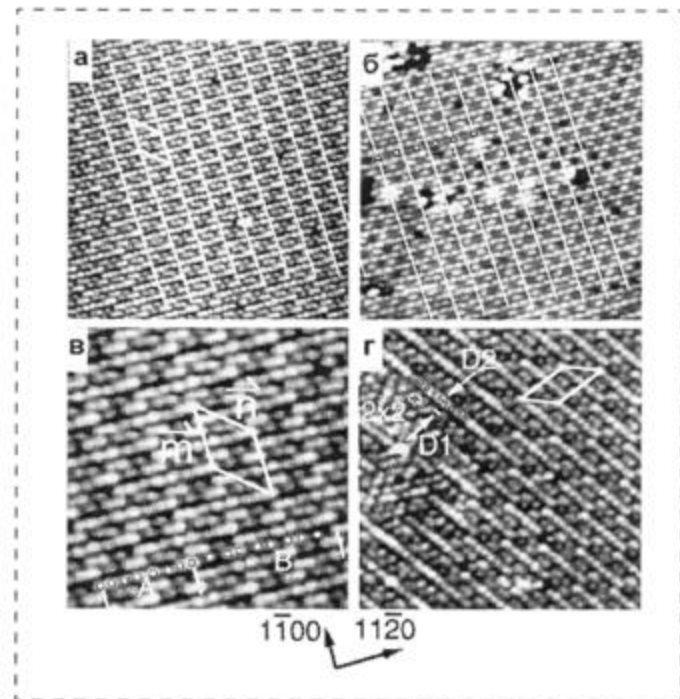


Рис. 3. СТМ-изображения:

а — заполненных состояний поверхностной фазы $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$. Параллельные белые линии расположены вдоль направления $[11\bar{2}0]$ с периодом L , равным проекции вектора n на это направление; $V_S = -3,0 \text{ В}$, $I_t = 8 \times 10^{-11} \text{ А}$, площадь сканирования $20,0 \times 20,0 \text{ нм}$; б — фазы 4×4 , полученное в том же масштабе, что и рис. 3, а; кружочки нанесены на места расположения решетки 4×4 , что означает $5 \times 4a_0 = 4L$, т. е. $L = 5a_0$; в — увеличенное изображение фазы $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$; m и n — базовые векторы структуры $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$; з — фазы $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$, демонстрирующее переходную область

$[11\bar{2}0]$. В свою очередь каждая элементарная ячейка состоит из 16 точек, которые можно разбить на две группы: А (занимает область $10a_0$, куда входят спаренные точки на обоих концах и четыре отдельные точки между ними) и В (занимает область $15a_0$, включающую две пары точек и четыре отдельные точки), как это видно на рис. 3, в. На рис. 3, з показан другой домен со структурой $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$, который повернут на 120° . На доменной границе можно наблюдать точки с локальным упорядочением 2×2 (элементарная ячейка приведена там же). В верхнем левом и нижнем левом углах этого изображения также наблюдаются линейные цепочки, образующие структуру 5×5 . Если убрать отдельные точки, то получим реконструкцию 5×5 . Поэтому Ga-покрытие поверхности со структурой $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ должно быть близким тому, что присутствует в фазах 2×2 и 5×5 . Вариации контраста вдоль точек на изображении поверхности со структурой $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ не превышают 0,03 нм, поэтому

мы заключили, что эти точки обусловлены туннелированием из атомов одного и того же слоя. Разработанная нами модель этой структуры приведена на рис. 4. Мы полагаем, что фазы 5×5 и $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$ — это две конфигурации, которые проявляют уникальное одномерное расположение адатомов, что можно объяснить с помощью когерентного пайерсовского искажения решетки адатомов вдоль направления $[11\bar{2}0]$ плотной упаковки [16, 24].

Фаза $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. Фаза, показывающая локально упорядоченную структуру $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, образуется в ходе приготовления фазы 2×2 , если количество нанесенного Ga слегка превышает то, которое требуется для получения фаз 2×2 или 4×4 . На рис. 5 показано типичное СТМ-изображение поверхности со структурой $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ сосуществующей с фазой 4×4 . Заметим, что нельзя было получить поверхность с однодоменной структурой $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ путем, например, нанесения большего количества Ga или отжига при других значениях температуры. При этом нам так и не удалось добиться упорядочения $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ дальнего порядка, даже если вся поверхность была покрыта этой структурой. Во всех случаях мы наблюдали картину 1×1 ДБЭО, означающую, что локальное упорядочение — это внут-

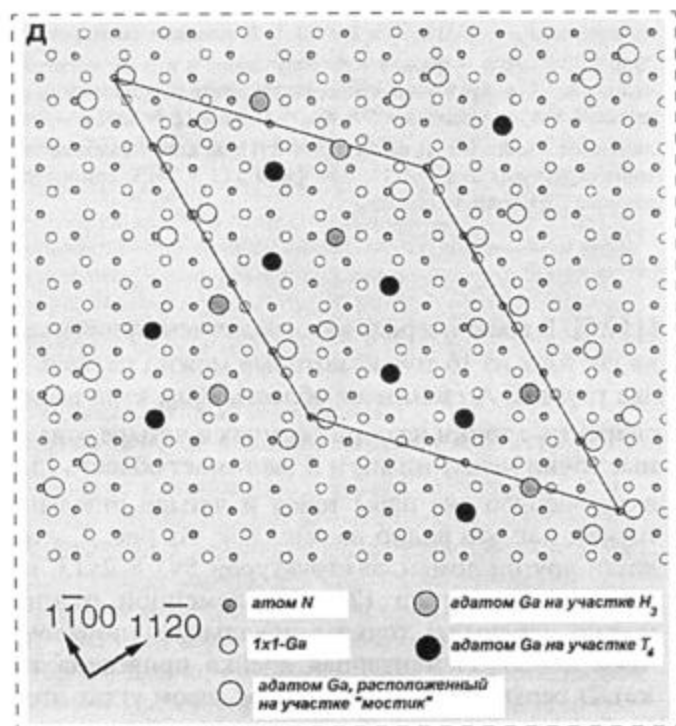


Рис. 4. Структурная модель фазы $5\sqrt{7} \times 2\sqrt{13}$ (вид сверху); маленькие белые кружочки — атомы Ga, расположенные в соответствии с объемной структурой 1×1 ; большие белые, серые и черные кружочки — адатомы Ga, расположенные соответственно на мостиках и участках N_3 и T_4 ; маленькие черные кружочки — атомы N второго слоя, находящиеся непосредственно под атомами 1×1 -Ga первого слоя

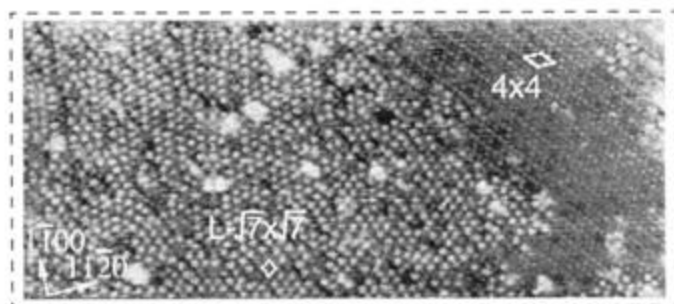


Рис. 5. СТМ-изображение заполненных состояний поверхности GaN(0001), содержащей фазы $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ и 4×4 , элементарные ячейки выделены; $U_s = -2,3$ В, $I_t = 8 \times 10^{-11}$ А

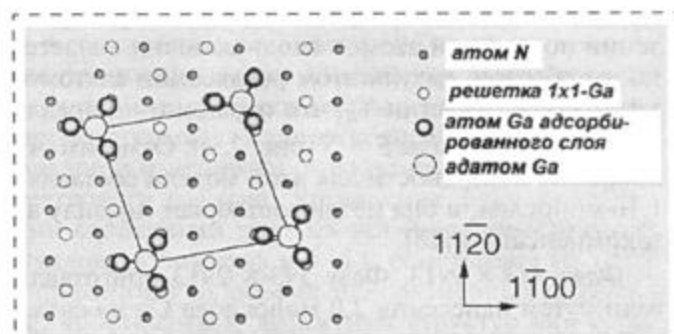


Рис. 6. Геометрическая модель поверхностной фазы $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ (вид сверху)

реннее свойство фазы $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, и по этой причине мы назвали ее $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. Контраст изображения фазы $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ выше, чем соседней фазы 4×4 , не менее чем на 0,1 нм. Ниже (рис. 6) показана разработанная нами геометрическая модель этой фазы, где серые кружочки — это атомы Ga адсорбированного слоя, которые связаны с атомами 1×1 -Ga двойного слоя N—Ga.

Фаза 10×10 . Фазу 10×10 получали путем нанесения еще 1,5 монослоя Ga на поверхность $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ и десятиминутного отжига при 350°C . Типичная реконструкция 10×10 показана на рис. 7, а, где она сосуществует с фазой $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ с контрастом изображения более 0,16 нм. Согласно условиям приготовления, фаза 10×10 включает три слоя галлия на поверхности с объемной структурой 1×1 -Ga (рис. 7, б); эта фаза характеризуется уникальной структурой типа пчелиных сот, состоящей из 18 ярких точек в элементарной ячейке (выделена ромбиком): внутреннее кольцо содержит шесть точек, а внешнее — 12 точек. На рис. 7, а также можно видеть множество мелких колец, которые локализованы на краях островка со структурой 10×10 . Полагая, что фаза 10×10 энергетически более стабильна, чем поверхность со структурой $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, упомянутое выше локальное упорядочение можно интерпретировать как фазовый переход к структуре 10×10 в условиях обогащения

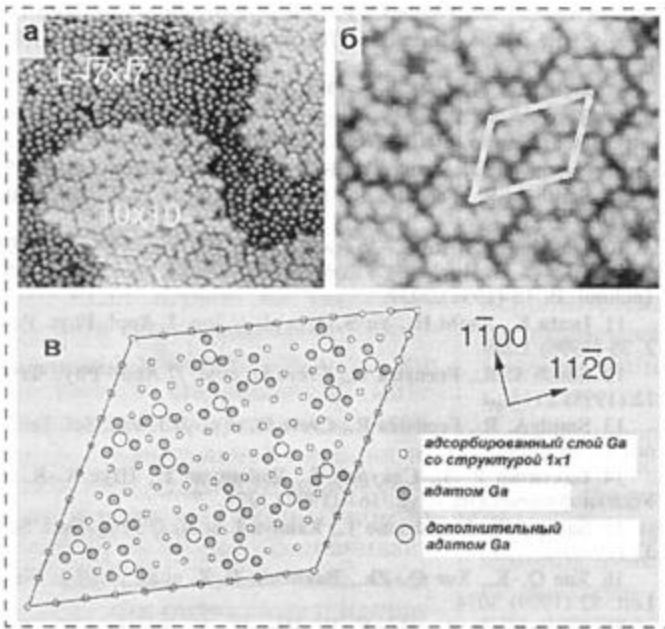


Рис. 7. СТМ-изображения заполненных состояний структурной фазы 10×10 :

a — площадь сканирования (20×20 нм), фаза 10×10 сосуществует с фазой $L\sqrt{7} \times \sqrt{7}$; *b* — увеличенное изображение этой же поверхности ($8,0 \times 8,0$ нм), ромбиком выделена элементарная ячейка; *v* — геометрическая модель фазы 10×10

Ga. Ее атомная модель приведена на рис. 7, *v*, где маленькие белые кружочки отображают адатомы Ga, находящиеся на вершинах атомов Ga, расположенных с сохранением объемной структуры. Серые кружочки — это адатомы Ga, связанные с тремя атомами Ga в адсорбированном Ga-слое. Адатомы Ga внешнего слоя (большие белые кружочки) расположены на этих трех адатомах (серые кружочки). Эта модель попросту основана на СТМ-изображении, представленном на рис. 7, *b*.

Независимо от полярности поверхности и условий приготовления все рассмотренные упорядоченные фазы являются обогащенными Ga и могут быть поняты на основе простой схемы Ga-адатома [16, 19]. За исключением фазы 2×2 , все остальные фазы не удовлетворяют правилу счета электронов [23]. Ни в одной из исследованных фаз не было обнаружено следов образования димеров N или Ga (или их вакансий), что заметно отличает их от атомных структур, наблюдавшихся на поверхности традиционных полупроводниковых соединений III—V. Образование нитридов элементов группы III вводит слишком большое упругое напряжение в пленке благодаря заметной разнице в длинах связей N—N и Ga—N. В последнем случае энергетический выигрыш оказывается слишком малым, чтобы объяснить низкое значение поверхностной энергии, поскольку длина связи Ga—Ga на поверхности очень близка к межатомному расстоянию Ga—Ga в объемном металлическом галлии.

Поиск процесса оптимизации энергии позволил выделить два типа реконструкций. Первый, к которому относятся такие фазы, как 4×4 , $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ и 10×10 , характеризуется треугольной решеткой и относится к семейству "N × N". В этом случае важную роль может играть коллективное взаимодействие между заряженными адатомами, что ведет к образованию хаббардовской полупроводниковой зонной структуры и стабилизирует эту поверхность. Второй тип реконструкций, к которому относятся фазы 2×4 ; $5 \times 2,5$ и $5\sqrt{3} \times 2\sqrt{13}$, отчетливо демонстрирует квазиодномерную структуру и часто включает вне решеточные адатомы. В этом случае уменьшение полной поверхностной энергии может происходить благодаря пайерлсовским искажениям решетки адатомов [16, 19, 24].

Структура жидкой фазы 1×1 -Ga. Наше последнее наблюдение — структура жидкой фазы 1×1 -Ga (рис. 8, *a*). Это — наиболее обогащенная галлием фаза и она всегда сосуществует с другими фазами, за исключением поверхности 1×1 свежеработанной пленки GaN. СТМ-изображение, полученное в ходе приготовления поверхности 2×2 (рис. 8, *b*), показывает сосуществующие фазы 4×4 , $L\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ и 1×1 -Ga. Фаза 1×1 -Ga впервые наблюдалась Смитом [13], и ее структура весьма отлична от структуры свежеприготовленной поверхности 1×1 . На рис. 8, *b* поверхность жидкой фазы 1×1 -Ga выглядит атомно-гладкой. Ни на одном из полученных СТМ-изображений этой фазы нам не удалось добиться атомного разрешения. Измерения профилей сканирования показали, что эта фаза располагается на $0,21$ нм выше, чем фаза 4×4 . Поверхность со структурой 1×1 -Ga всегда проявляла свойства металла, так как туннелирование оказывалось стабильным даже при напряжениях смещения $U_s \leq 0,2$ В, и СТМ-изображения, полученные при низких U_s , были подобны изобра-

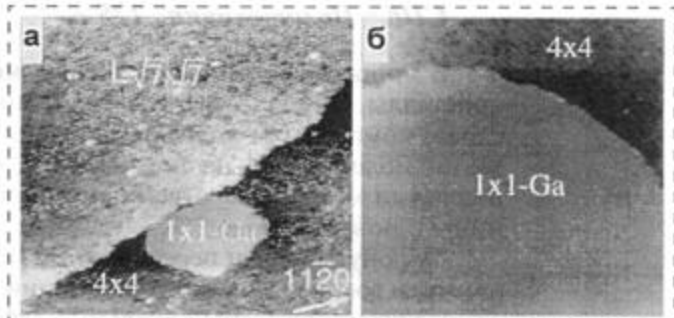


Рис. 8. СТМ-изображения:

a — заполненных состояний поверхности GaN(0001), демонстрирующее сосуществование структур 4×4 , $L\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ и жидкой фазы 1×1 -Ga; $I_t = 4 \times 10^{-11}$ А, $U_s = -3,0$ В, площадь сканирования $45,0 \times 36,0$ нм; *b* — увеличенное изображение той же поверхности ($15,0 \times 8,0$ нм), показывающее структуру жидкой фазы 1×1 -Ga; в верхней части изображения можно видеть поверхностную фазу 4×4

жениям, полученным при больших U_3 . Наши наблюдения отчетливо продемонстрировали, что жидкая фаза 1×1 -Ga остается стабильной до тех пор, пока поверхность оказывается обогащенной Ga; это подразумевает очень низкую растворимость азота в объеме Ga. Мы также пришли к заключению, что для получения гладкой поверхностной морфологии необходимо обеспечить рост материала в условиях обогащения Ga.

Для приготовления чистых упорядоченных поверхностей SiC разработан новый двухступенчатый метод; использование таких поверхностей в качестве подложек позволило получать высококачественные пленки GaN.

На поверхности GaN(0001) наблюдались и исследовались с атомным разрешением серии упорядоченных поверхностных структур, такие как 2×2 ; 4×4 ; 5×5 ; $5\sqrt{2} \times 2\sqrt{13}$; $L-\sqrt{7} \times \sqrt{7}$; 10×10 , и жидкая фаза 1×1 -Ga. Предложены и обсуждены геометрические модели всех этих реконструкции.

Все упорядоченные поверхностные фазы оказались обогащенными Ga.

Список литературы

1. Nakamura S., Mukai T., and Senoh M. // Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
2. Ponce F. A. and Bour D. P. // Nature. 386 (1997) 351.
3. Pearton S. J., Zolper J. C., Shul R. J. and Ren F. // J. Appl. Phys. 86 (1999) 1.

4. Orton J. W., Foxon C. T. // Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 1.
5. Strite S. and Moroc H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 10 (1992) 1237.
6. Ambacher O. // J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 2653.
7. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd Edition, / Eds. T. B. Massalski, H. Okamoto, et al. / Vol. 2. P. 1824.
8. Neumayer D. A. and Ekerdt J. G. // Chem mater. 8 (1996) 9.
9. Smith A. R., Feenstra R., Creve D. et al. // Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3934.
10. Lin M. E., Strite S., Agarwal A. et al. // Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 702; O. H. Hughes, D. Korakakis, T. Cheng, et al. J. Vac. Sci. Technol. B. 16 (1998) 2237.
11. Iwata K., Asahi H., Yu S. J. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 35 (1996) L289.
12. Smith A. R., Feenstra R., Creve D. et al. // Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2114.
13. Smith A. R., Feenstra R., Creve D. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 16 (1998) 2242.
14. Бахтизин Р. З., Сакурай Т., Хашизуме Т., Шце К.-К. // Успехи физических наук. 167 (1997) 1227.
15. Sakurai T., Hashizume T., Kamiya I. et al. // Prog. Surf. Sci. 33 (1990) 3.
16. Xue Q.-K., Xue Q.-Zh., Bakhtizin R. Z. et al. // Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 3074.
17. Бахтизин Р. З., Шце К.-К., Шце Ч.-Ж., Хасерава Ю., Сакурай Т. // Микросистемная техника. № 2 (2001) 32.
18. Xue Q.-K., Xue Q.-Zh., Hasegawa Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2. 36 (1997) L1486.
19. Бахтизин Р. З., Шце К.-К., Шце Ч.-Ж., Хасерава Ю., Сакурай Т. // Поверхность. № 11 (2000) 9.
20. Northrup J. E., Di Felici R., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. 55 (1997) 13878.
21. Rapcewicz K., Nardelli M. B., Bernholc J. // Phys. Rev. B. 56 (1997) R12725.
22. Fritsch J., Sankey O. F., Schmidt K. E., Page J. B. // Phys. Rev. B. 57 (1998) 15360.
23. Pashley M. D. // Phys. Rev. B. 40 (1990) 10481.
24. Peierls R. E. Quantum Theory of Solids. Oxford: Clarendon Press. 1955. 230 p.

НОВАЯ КНИГА

Томилин М. Г. *Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью.*
СПб.: Политехника. 325 с.

В монографии описаны физические явления, возникающие на границе жидкие кристаллы (ЖК) — твердое тело, индуцированные структуры приповерхностных слоев, компоненты энергии сцепления молекул ЖК с подложкой, природа ориентации молекул ЖК на поверхности, условия смачивания. Показано, что влияние подложки может существенным образом изменять физические свойства ЖК у границы с поверхностью.

Затронуты задачи передовых технологий, направленные на обеспечение контролируемой и воспроизводимой ориентации и энергии сцепления молекул ЖК с подложкой. Теоретически описаны локальные деформации ЖК в неоднородных внешних полях и даны результаты экспериментального выявления различного рода неоднородностей поверхности в материалах, не наблюдаемые в ряде случаев альтернативными методами в материаловедении, микроэлектронике и медицине.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области оптики ЖК, физики поверхности, неразрушающих методов контроля и материаловедения.

НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 537.533.2

В. Д. Фролов, канд. физ.-мат. наук,
А. В. Карабутов, В. И. Конов, чл.-корр. РАН,
С. М. Пименов, канд. физ.-мат. наук,
Центр естественно-научных исследований
Института общей физики РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Рассмотрены принципы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) применительно к комплексному исследованию центров полевой электронной эмиссии (ЭЦ) из наноструктурированных материалов. Для измерения параметров ЭЦ был использован специальный вакуумный СТМ-прибор — сканирующий туннельный-полевой эмиссионный микроскоп (СТПЭМ). На примере нанокристаллических алмазных пленок продемонстрированы функциональные возможности СТПЭМ по выяснению природы эффекта низкополевой электронной эмиссии.

Введение

В настоящее время сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) широко применяется для изучения атомарной структуры материалов, рельефа их поверхности, энергетических характеристик электронов, локальной электропроводности и т. д. Представляется вполне резонным использовать функциональные возможности СТМ для исследования полевой электронной эмиссии (ПЭЭ). Действительно, СТМ-зонд как коллектор электронов может быть, в принципе, приближен к эмитирующей поверхности на расстояние вплоть до межатомного, обеспечивая тем самым высокое разрешение карт ПЭЭ. Важным достоинством СТМ является также то, что карты ПЭЭ можно сопоставлять с картами распределения других параметров на данном участке поверхности и, тем самым, проводить комплексное изучение свойств эмитирующей поверхности.

Вместе с тем осуществление СТМ-эмиттеров связано с решением ряда принципиальных проблем. Очевидно, что для достижения режима ПЭЭ требуется более высокое электрическое напряжение между зондом и поверхностью образца, чем в случае туннельного режима. Вследствие неодно-

родности электрофизических свойств эмиттера минимально необходимое для этого напряжение будет различно в разных точках кадра сканирования. Кроме того, нужно приложить дополнительное напряжение между зондом и образцом, чтобы преодолеть падение напряжения на электрическом сопротивлении объема эмиттера. Таким образом, проблема состоит в том, как учесть влияние различных факторов (неоднородностей рельефа поверхности, работы выхода, локальной электропроводности и т. д.) на характер электронного тока из образца.

Другой проблемой является определение взаимосвязи между микроскопическими и макроскопическими свойствами эмиттеров, что важно для выяснения природы областей с высокой эмиссионной способностью, или эмиссионных центров (ЭЦ). В силу неоднородности эмиттеров как на микро-, так и на макроуровне, для решения данной проблемы требуется применение статистических методов анализа. С точки зрения методики СТМ необходимый набор статистических данных может быть получен путем сканирования многочисленных микроскопических участков поверхности, расположенных на площади до нескольких квадратных миллиметров. Важно, чтобы эти данные были получены в условиях вакуума, в ходе единого измерительного цикла.

В предыдущих работах [1–4] нами были изложены базовые принципы новой методики СТМ и описана конструкция специализированной установки для изучения ПЭЭ — сканирующего туннельно-полевого эмиссионного микроскопа (СТПЭМ). В данной работе мы развиваем метод измерения в СТПЭМ применительно к исследованию свойств эмиссионных центров в наноструктурированных материалах. На примере нанокристаллических алмазных пленок мы показываем, какие дополнительные сведения о характере процесса ПЭЭ можно получить из сопоставления результатов СТПЭМ и данных макроскопических исследований.

1. Особенности методики СТМ для наноструктурированных материалов

В основу работы СТПЭМ положен принцип поддержания постоянного электронного тока I_t через вакуумный зазор между зондом и поверхностью образца в процессе сканирования (рис. 1). Интенсивность ПЭЭ определяется по значению сдвига δh зонда нормально к поверхности, который появляется при увеличении напряжения U_b между образцом и зондом на величину δU_b в усло-

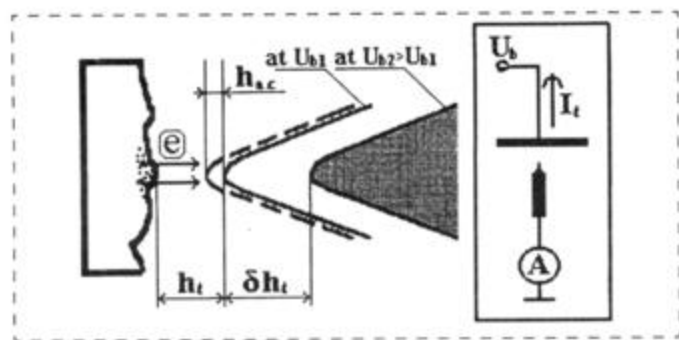


Рис. 1. Схема измерения параметров поверхности эмиттера в СТПЭМ

виях постоянного тока I_t (рис. 1 и рис. 2). Следует отметить, что в первом приближении "эмиссионный" сигнал δh_t не зависит от других параметров поверхности (высоты рельефа, работы выхода, локальной электропроводности). Таким образом, повторяя изложенную измерительную процедуру в каждой точке кадра сканирования, можно получить информацию о пространственном распределении интенсивности ПЭЭ (карту эмиссии).

Чтобы обеспечить комплексное исследование наноструктур, в процессе сканирования одновременно измеряются два "стандартных" СТМ-сигнала: сигналы мод "рельефа" и "спектра". Сигнал моды "рельефа" представляет собой напряжение U_{out} на электродах пьезоэлектрического манипулятора по оси Z . Значение этого сигнала пропорционально сдвигу h_t зонда нормально к поверхности. Сигнал моды "спектра", или высокочастотный компонент $I_{a,c}$ электронного тока, появляется за счет принудительных колебаний зонда нормально к поверх-

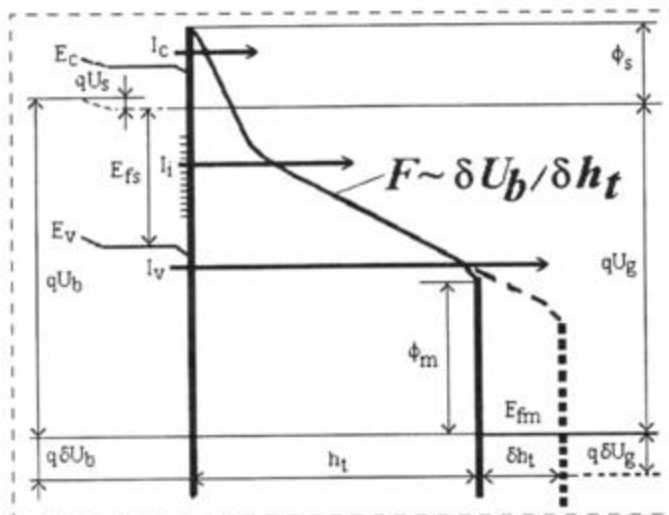


Рис. 2. Энергетическая диаграмма электронных переходов при эмиссионном режиме работы СТПЭМ ($q\delta U_b$, $q\delta U_g$ — изменение соответствующей потенциальной энергии электрона; q — заряд электрона)

ности с малой амплитудой $h_{a,c}$ (см. рис. 1). Амплитуда $I_{a,c}$, при условии $h_t \gg h_{a,c}$, пропорциональна высоте поверхностного потенциального барьера для туннелирования электронов в вакуум.

При приближении зонда к поверхности на расстояние $h_t \approx h_{a,c}$ сигнал моды "спектра" начинает экспоненциально возрастать. Используя это обстоятельство, можно определить диапазон допустимых напряжений U_b между зондом и образцом, $|U_b| > U_{min}$, путем проведения серии сканирований исследуемой области с постепенно уменьшающимся значением $|U_b|$ (положительная полярность напряжения соответствует электронному току из образца).

Карта распределения сигнала моды "рельефа", измеренная при минимально допустимом напряжении U_{min} , дает информацию о топографии данной области поверхности. В свою очередь, серия карт моды "спектра", измеренная при $|U_b| > U_{min}$, представляет распределения поверхностного потенциала электрона в этой области, а карта "спектра", измеренная при $|U_b| = U_{min}$, показывает положение областей с минимальной локальной электропроводностью G_{min} ($G_{min} = I_t / U_{min}$).

Условия измерений ПЭЭ будут отвечать классической ситуации, при которой весь регистрируемый электронный поток обусловлен электронной эмиссией, если электрическое напряжение между зондом СТПЭМ и поверхностью образца $U_g = U_b - U_{min} > (\phi_m + \theta_s) / q$, где q — заряд электрона, ϕ_m — работа выхода материала зонда, а $\theta_s = E_{fs}$ — энергетической разности между равновесным положением уровня Ферми и потолком валентной зоны, когда $E_{fs} > 0$, или $\theta_s = 0$ при $E_{fs} < 0$ (в случае вырожденного полупроводника p -типа или металла). Энергетическая диаграмма электронных переходов в режиме эмиссии приведена на рис. 2. Принимая во внимание, что обычно $\phi_m = 4-5$ эВ ($\phi_m \approx 4,5$ эВ для вольфрамового зонда), имеем $U_b > 5$ В.

Если указанное выше условие выполнено, среднее эмиссионное поле, сформировавшееся в вакуумном промежутке h_t (характеристическое поле F), может быть определено как $F = \delta U_b / \delta h_t$ (см. рис. 2). Согласно проведенным оценкам, характеристическое поле $F \approx F_m$, где F_m — среднее значение электрического поля в вакуумном зазоре в условиях макроскопических измерений эмиссии, если зазор $h_t \gg \beta r$ (β — геометрический фактор усиления электрического поля на конце проводящего канала в теле эмиттера, r — радиус проводящего канала). В противном случае, когда $h_t \ll \beta r$, характеристическое поле $F \approx F_s$, где F_s — эмиссионное поле на поверхности наноструктуры. Таким образом, проблема определения реального размера ЭЦ может быть до некоторой степени решена, если использовать для его оценки значения характеристического поля F , макроскопического поля F_m и фактора β .

Методика СТМ предусматривает также измерение зависимости $h_t(U_b)$ в области ЭЦ. Как показано в работе [4], по виду кривой $h_t(U_b)$ можно судить о знаке дифференциальных характеристик $(\partial I_t / \partial U_b)_{h_t = \text{const}}$ и $(\partial I_t / \partial h_t)_{U_b = \text{const}}$, что дает дополнительную информацию о характере процесса туннелирования электронов в области ЭЦ.

Реализация методики СТМ на практике осуществляется следующим образом. Измерительная головка СТПЭМ заключена в камеру, в которой обеспечивается вакуум до 10^{-6} Торр с применением трехступенчатой системы откачки. Электрическое напряжение между зондом и образцом стабилизируется в диапазоне $-15...+15$ В (в пределах $-100...+100$ В с использованием специального модуля). В ходе измерений электронная система СТПЭМ поддерживает постоянное значение тока I_t в пределах $0,1...5$ нА. Широкодиапазонные пьезоэлектрические манипуляторы позволяют сканировать образец площадью от $0,1 \times 0,1$ мкм² до 12×12 мкм², сканирование поверхности площадью 12×12 мкм² обычно занимает 1–2 мин. Прецизионные манипуляторы обеспечивают регистрацию рельефа поверхности с высотой выступов до 0,8 мкм, при этом пространственное разрешение составляет 0,1 нм по высоте и 2 нм по латеральному размеру. Начальное положение зонда может быть пошагово сдвинуто на расстояние до 5 мм вдоль поверхности (по осям X и Y). С помощью этих манипуляторов зонд может быть также перемещен в направлении нормально к поверхности (по оси Z) на расстояния до нескольких миллиметров, что дает, например, возможность исследовать поверхность игл. Экспериментальные данные представляются в 64×64 или 128×128 пиксельном формате как карты распределения сигналов мод "рельефа" и "спектра". Эти карты могут быть сохранены в соответствующих файлах данных. Обработка данных включает в себя операции линейной фильтрации, а также алгебраическую операцию попиксельного вычитания одной карты из другой для составления карты эмиссии. Визуально карты представляются в виде цветных 2-мерных карт рельефа, эмиссии, поверхностного потенциала и локальной электропроводности, а также 3-мерных карт данных параметров. Сравнение численных значений параметров проводится путем построения сечений карт вдоль заданной линии.

Процедура поиска и комплексного исследования ЭЦ на поверхности наноструктур включает в себя следующие стадии:

1) проведение серии быстрых сканирований заданного участка поверхности (площадью $10-20$ мкм²) с последовательным уменьшением напряжения U_b , пока сигнал моды "спектра" в некоторой части кадра сканирования не возрастет до экстремально высокого уровня;

2) повышение напряжения до значения, обеспечивающего эмиссионный режим протекания тока, регистрация карты эмиссии. Если модуляция сигнала "эмиссии" по всему кадру сканирования находится на уровне шума, начальное положение сканируемого зонда произвольно сдвигается на расстояние до нескольких миллиметров, после чего процедура начинается со стадии 1;

3) сдвиг начального положения зонда в область обнаруженного ЭЦ, измерение карт эмиссии, рельефа поверхности, поверхностного потенциала, локальной электропроводности с более высоким разрешением (на площади $0,3-1$ мкм²);

4) сдвиг зонда в положение отдельного пика на карте эмиссии ("индивидуального" ЭЦ), измерение карт в области ЭЦ с максимальным разрешением, определение значения характеристического поля F ;

5) измерение зависимости $h_t(U_b)$ в области "индивидуального" ЭЦ;

6) произвольный сдвиг начального положения сканируемого зонда на расстояние до нескольких миллиметров, повторение процедуры со стадии 1.

Полное сравнение карт, полученных с помощью описанной выше измерительной процедуры, с данными макроскопической характеристики эмиссии позволяет найти корреляционные зависимости между геометрическими, эмиссионными, энергетическими и электрическими параметрами наноструктур.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

Функциональные возможности СТПЭМ по исследованию ПЭЭ из наноструктурированных материалов продемонстрированы ниже на примере нанокристаллических алмазных пленок, изготовленных методом газофазного химического осаждения (ГФХО). Лучшие образцы таких пленок проявляли стабильную ПЭЭ при макроскопических полях $F_m = 3...8$ В/мкм [3].

В качестве примера на рис. 3 приведены сравнительные профили сечений карт рельефа поверхности, ПЭЭ, поверхностного потенциала электронов и локальной электропроводности для пленки толщиной 130 нм. Размер области сканирования составлял 400×400 нм. Как видно из рис. 3, на поверхности пленки наблюдаются интенсивные ЭЦ с латеральным размером $50-100$ нм. Положения пиков эмиссии (отмечены стрелками) нельзя однозначно соотнести с пиками рельефа. Вычисленное значение характеристического поля F составляет 8 В/мкм. В то же время положение ЭЦ ассоциируется с пониженным потенциалом электронов в этих областях и совпадает с границей областей с низкой локальной электропроводностью (область, характеризующаяся экстремально высоким сигналом моды "спектра") и области с высокой локальной электропроводностью. Так как нанокристаллические алмазные пленки, полученные мето-

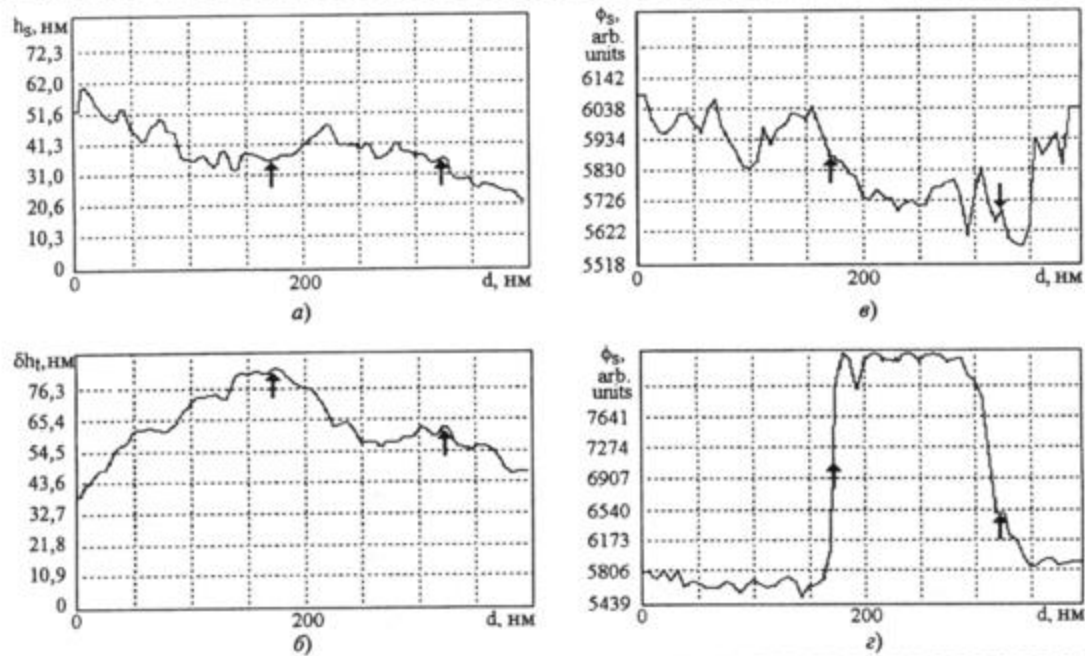


Рис. 3. Сравнительные профили карт области ЭЦ для пленки толщиной 130 нм: а — рельеф поверхности; б — ПЭЭ; в — поверхностный потенциал электронов; г — локальная электропроводность

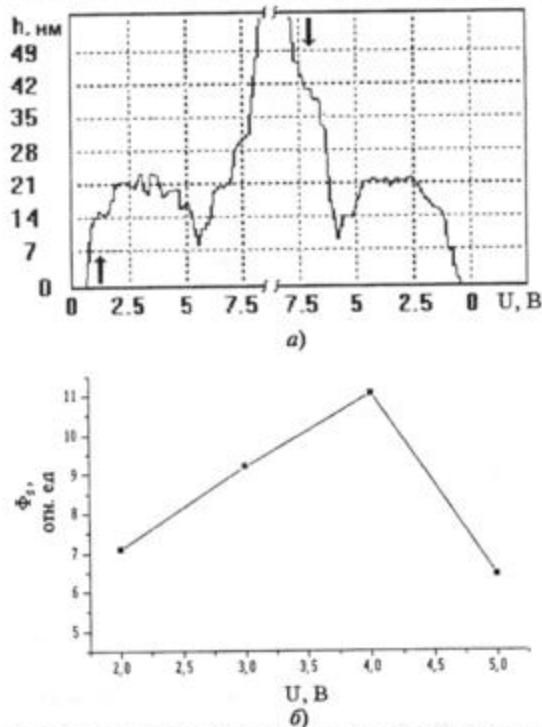


Рис. 4. Аномальное поведение ЭЦ нанокристаллической алмазной пленки: а — зависимость зазора h между зондом и ЭЦ от приложенного напряжения U , снятая с возрастанием и уменьшением напряжения при поддержании постоянного туннельного тока; б — зависимость высоты поверхностного потенциального барьера ϕ_s от напряжения U

дом ГФХО состоит из кристаллитов алмаза и нанокристаллического графита, то области с низкой и высокой локальной электропроводностью могут быть, соответственно, отнесены к алмазной и графитовой фазам.

На рис. 4 показаны результаты исследования свойств отдельно расположенного ("индивидуального") ЭЦ, полученные при работе СТПЭМ как в туннельном, так и в эмиссионном режимах. Как видно на рис. 4, наблюдалось аномальное поведение ЭЦ: в диапазоне напряжений 2...4 В электронный выход из ЭЦ падает с ростом напряжения. В том же диапазоне напряжений поверхностный потенциал электронов в области ЭЦ достигает максимального значения.

Следует отметить, что у большинства исследованных нанокристаллических пленок, не только алмазных, но и изготовленных на основе родственных материалов (BN, CN, GaN) проявляются общие закономерности, а именно: 1) ПЭЭ возникает в области поверхности с высоким градиентом локальной электропроводности; 2) эмиссионные пики, как правило, не совпадают с положением выступов на поверхности пленки, но ассоциируются с пониженным поверхностным потенциалом электронов; 3) значение характеристического электрического поля F_l в области ЭЦ по порядку совпадает с электрическим полем F_m , зарегистрированным в ходе макроскопических измерений эмиссии ($F_l \approx F_m$).

Основываясь на полученных с помощью СТПЭМ экспериментальных данных, нами был сделан вы-

вод, что наблюдаемые общие закономерности в свойствах исследованных образцов свидетельствуют о едином механизме низкополевой электронной эмиссии из нанокристаллических пленок. Было предположено, что электроны переносятся из пленки в вакуум через специфическую область, расположенную на конце узкого проводящего канала между непроводящими кристаллитами. Электронные свойства этой области, вследствие проявления в ней квантово-размерного эффекта, отличаются от свойств объема материала. При этом роль основного вещества (непроводящей фазы) сводится к удержанию проводящих каналов в теле эмиттера, а также отводу тепла из области ЭЦ.

Разработанная измерительная процедура исследований центров полевой электронной эмиссии из наноструктурированных материалов с помощью специального СТМ-прибора — сканирующего туннельного-полевого эмиссионного микроскопа позволяет получить комплексные данные о микроскопических свойствах материала эмиттера: рельефе поверхности, распределении ПЭЭ (положении и интенсивности ЭЦ), поверхностном потенциальном барьере электронов, локальной электропроводности. Как показано на примере нанокристаллических алмазных пленок, сравнение этих данных с данными макроскопических исследований ПЭЭ позволяет выявить ряд общих закономерностей ПЭЭ их наноструктурированных материалов.

Список литературы

1. Frolov V. D., Karabutov A. V., Konov V. I., Pimenov S. M., Prokhorov A. M. Scanning tunneling microscopy: application to field electron emission studies // *J. of Physics D: Applied Physics*. 32 (1999). P. 815—819.
2. Karabutov A. V., Frolov V. D., Pimenov S. M., Konov V. I. Grain boundary field electron emission from CVD films // *Diamond and Related Materials*, 8 (1999). P. 763—767.
3. Frolov V. D., Karabutov A. V., Pimenov S. M., Obratsova E. D., Konov V. I. Application of scanning tunneling microscopy for investigations of field electron emission from nanoscale diamond films // *Ultramicroscopy*. 79 (1999). P. 209—215.
4. Frolov V. D., Karabutov A. V., Pimenov S. M., Konov V. I. Electronic properties of the emission sites of low-field emitting diamond films // *Diamond and Related Materials*. 9 (2000). P. 1196—1200.

УДК 621.385.833

В. В. Минаев, канд. физ.-мат. наук, ОАО "Ангстрем";
В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, Московский государственный институт электронной техники (технический университет);
В. И. Петрик, академик РАЕН, ЗАО НИИ Физики фуллеренов и новых материалов

НАНОТРУБКИ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Нанотрубки из углерода вызывают несомненный интерес для создания элементной базы нанoeлектроники. Одним из источников нанотрубок может являться углеродная смесь высокой реакционной способности.

В технологии создания элементной базы нанoeлектроники наметился существенный прогресс, связанный с использованием нанотрубок как достаточно совершенных квантовых проводов. Синтезированные нанотрубки переносят на поверхность матричного кристалла и далее размещают и закрепляют между выбранными проводящими электродами, как правило, с помощью зонда атомно-силового микроскопа. В результате созданы действующие макеты нанодиодов, нанотранзисторов и даже логической компьютерной схемы [1, 2].

Успех в создании элементной базы нанoeлектроники с углеродными нанотрубками зависит от владения технологией изготовления нанотрубок, их осаждения на поверхность подложки и перемещения по поверхности к заданной паре электродов, умения создать электрический контакт между электродами и нанотрубкой. Необходимо еще овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба на поверхности подложек.

Физика нанотрубок сама по себе чрезвычайно интересна. Для целей электроники важно то, что нанотрубки могут быть изготовлены не только из углеродных материалов, но и, в частности, из кремния. Это, в конечном счете, может привести к замене объемного монокристаллического кремния. В связи с этим актуальным остается вопрос изготовления нанотрубок или поиск материалов, являющихся носителями нанотрубок. Заметим, что углеродные волокна с поперечными размерами 6—10 мкм широко используются в промышленности, в частности, для армирования различных материалов.

В этой статье мы представляем результаты исследования материала, который может являться источником углеродных нанотрубок. Нас привлек-

вод, что наблюдаемые общие закономерности в свойствах исследованных образцов свидетельствуют о едином механизме низкополевой электронной эмиссии из нанокристаллических пленок. Было предположено, что электроны переносятся из пленки в вакуум через специфическую область, расположенную на конце узкого проводящего канала между непроводящими кристаллитами. Электронные свойства этой области, вследствие проявления в ней квантово-размерного эффекта, отличаются от свойств объема материала. При этом роль основного вещества (непроводящей фазы) сводится к удержанию проводящих каналов в теле эмиттера, а также отводу тепла из области ЭЦ.

Разработанная измерительная процедура исследований центров полевой электронной эмиссии из наноструктурированных материалов с помощью специального СТМ-прибора — сканирующего туннельного-полевого эмиссионного микроскопа позволяет получить комплексные данные о микроскопических свойствах материала эмиттера: рельефе поверхности, распределении ПЭЭ (положении и интенсивности ЭЦ), поверхностном потенциальном барьере электронов, локальной электропроводности. Как показано на примере нанокристаллических алмазных пленок, сравнение этих данных с данными макроскопических исследований ПЭЭ позволяет выявить ряд общих закономерностей ПЭЭ их наноструктурированных материалов.

Список литературы

1. Frolov V. D., Karabutov A. V., Konov V. I., Pimenov S. M., Prokhorov A. M. Scanning tunneling microscopy: application to field electron emission studies // *J. of Physics D: Applied Physics*. 32 (1999). P. 815—819.
2. Karabutov A. V., Frolov V. D., Pimenov S. M., Konov V. I. Grain boundary field electron emission from CVD films // *Diamond and Related Materials*, 8 (1999). P. 763—767.
3. Frolov V. D., Karabutov A. V., Pimenov S. M., Obratsova E. D., Konov V. I. Application of scanning tunneling microscopy for investigations of field electron emission from nanoscale diamond films // *Ultramicroscopy*. 79 (1999). P. 209—215.
4. Frolov V. D., Karabutov A. V., Pimenov S. M., Konov V. I. Electronic properties of the emission sites of low-field emitting diamond films // *Diamond and Related Materials*. 9 (2000). P. 1196—1200.

УДК 621.385.833

В. В. Минаев, канд. физ.-мат. наук, ОАО "Ангстрем";
В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, Московский государственный институт электронной техники (технический университет);
В. И. Петрик, академик РАЕН, ЗАО НИИ Физики фуллеренов и новых материалов

НАНОТРУБКИ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Нанотрубки из углерода вызывают несомненный интерес для создания элементной базы нанoeлектроники. Одним из источников нанотрубок может являться углеродная смесь высокой реакционной способности.

В технологии создания элементной базы нанoeлектроники наметился существенный прогресс, связанный с использованием нанотрубок как достаточно совершенных квантовых проводов. Синтезированные нанотрубки переносят на поверхность матричного кристалла и далее размещают и закрепляют между выбранными проводящими электродами, как правило, с помощью зонда атомно-силового микроскопа. В результате созданы действующие макеты нанодиодов, нанотранзисторов и даже логической компьютерной схемы [1, 2].

Успех в создании элементной базы нанoeлектроники с углеродными нанотрубками зависит от владения технологией изготовления нанотрубок, их осаждения на поверхность подложки и перемещения по поверхности к заданной паре электродов, умения создать электрический контакт между электродами и нанотрубкой. Необходимо еще овладеть технологией разрезания нанотрубок, их выпрямления и изгиба на поверхности подложек.

Физика нанотрубок сама по себе чрезвычайно интересна. Для целей электроники важно то, что нанотрубки могут быть изготовлены не только из углеродных материалов, но и, в частности, из кремния. Это, в конечном счете, может привести к замене объемного монокристаллического кремния. В связи с этим актуальным остается вопрос изготовления нанотрубок или поиск материалов, являющихся носителями нанотрубок. Заметим, что углеродные волокна с поперечными размерами 6—10 мкм широко используются в промышленности, в частности, для армирования различных материалов.

В этой статье мы представляем результаты исследования материала, который может являться источником углеродных нанотрубок. Нас привлек-

ла своим видом "вата" из углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) [3, 4]. Она изготавливается методом холодной деструкции из природного графита и представляет собой наноконструкции с содержанием углерода 99,4 %, насыпной плотностью 0,01 г/см³ и чрезвычайно развинутой поверхностью.

Были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов материалов УСВР на спектрометре U-1000 Jobin Yvon (г. Троицк, Институт спектроскопии РАН). Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить это пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС, являющихся, по сути, спектрами собственных частот колебаний исследуемой фазы, были идентифицированы микрокристаллы монокристаллического графита после сравнения с наиболее известными спектрами модификаций углерода. Однако совершенство микрокристаллов было различно у разных образцов. Это обнадежило, поскольку пики монокристаллов и нанотрубок слабо различаются, а пик фуллеренов заметно отстоит от них.

Далее проводились топографические исследования образцов УСВР на атомно-силовом микроскопе Solver P-47 компании НТ-МДТ. В качестве подложек выбирались стандартные кремниевые пластинки, на которых находилась аморфная пленка титана толщиной 10 нм и подложки из полупроводящего арсенида галлия. УСВР на подложку высаживалась из сильно разбавленной вод-

ной взвеси, далее после высушивания проводилось топографирование поверхности образцов. На рис. 1 (см. вторую сторону обложки) показана топография углеродных нанотрубок на поверхности титановой пленки. Трубки имеют высоту на подложке не более 4 нм. Ширина трубок превышает высоту в несколько раз, даже с учетом поправок, вызванных несовершенством топографирования вертикальных стенок обычным кантилевером. Такое возможно, если трубки при адсорбции на подложке деформируются. На рис. 2 (см. вторую сторону обложки) представлен фрагмент углеродной нанотрубки при более высоком разрешении. Можно видеть неоднородную структуру трубки, что по литературным данным свидетельствует о химическом воздействии, возможно, в процессе синтеза трубок при производстве УСВР. Топография, представленная на рис. 3 (см. вторую сторону обложки), интересна тем, что, наряду с нанотрубками, наблюдаются кольцевые структуры, как на титановых пленках, так и на полупроводящем арсениде галлия.

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что после решения проблем отделения нанотрубок от сопутствующих углеродных фрагментов УСВР может явиться одним из источников нанотрубок.

Список литературы

1. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors / R. Matriel, T. Schmit, H. R. Shea, Ph. Avoris // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 73. P. 2447–2452.
2. <http://www.research.ibm.com/resources/press/logic/circuit>.
3. Патент RU 2128624S1, автор Петрик В. И., приоритет от 17.10.97. Способ получения углеродной смеси высокорективной способности и устройство для его осуществления
4. <http://www.xweb.ru/npk/index.htm>.

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Подсчет отдельных электронов в углеродной нанотрубке

Зондируя одностеночные углеродные трубки атомно-силовым микроскопом, исследователи Cornell University нашли новые возможности разрезания и изгибания нанотрубок. Они также научились определять силу действия одного электрона, когда он влетает и вылетает из трубки. Это исследование обещает миниатюризацию электронных схем.

Углеродные нанотрубки — крошечные цилиндры, которые представляют собой атомы углерода,

организованные в гексагональную структуру. Каждый атом углерода связан со своими соседями тремя валентными электронами, оставляя один электрон свободным. Валентный электрон позволяет нанотрубкам проводить электричество. Типичная нанотрубка составляет несколько нанометров в диаметре и несколько микрометров в длину.

Углеродные нанотрубки могут быть очень хорошими проводниками электричества, которые не нагреваются, когда по ним протекает электрический ток. Электроны могут проходить только прямо по всей трубке, причем в направлении параллельно трубке, а не под различными углами как, например, в медном проводе. Иными словами, они

ла своим видом "вата" из углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР) [3, 4]. Она изготавливается методом холодной деструкции из природного графита и представляет собой наноконструкции с содержанием углерода 99,4 %, насыпной плотностью 0,01 г/см³ и чрезвычайно развита поверхностью.

Были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов материалов УСВР на спектрометре U-1000 Jobin Yvon (г. Троицк, Институт спектроскопии РАН). Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить это пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС, являющихся, по сути, спектрами собственных частот колебаний исследуемой фазы, были идентифицированы микрокристаллы монокристаллического графита после сравнения с наиболее известными спектрами модификаций углерода. Однако совершенство микрокристаллов было различно у разных образцов. Это обнадежило, поскольку пики монокристаллов и нанотрубок слабо различаются, а пик фуллеренов заметно отстоит от них.

Далее проводились топографические исследования образцов УСВР на атомно-силовом микроскопе Solver P-47 компании НТ-МДТ. В качестве подложек выбирались стандартные кремниевые пластинки, на которых находилась аморфная пленка титана толщиной 10 нм и подложки из полупроводящего арсенида галлия. УСВР на подложку высаживалась из сильно разбавленной вод-

ной взвеси, далее после высушивания проводилось топографирование поверхности образцов. На рис. 1 (см. вторую сторону обложки) показана топография углеродных нанотрубок на поверхности титановой пленки. Трубки имеют высоту на подложке не более 4 нм. Ширина трубок превышает высоту в несколько раз, даже с учетом поправок, вызванных несовершенством топографирования вертикальных стенок обычным кантилевером. Такое возможно, если трубки при адсорбции на подложке деформируются. На рис. 2 (см. вторую сторону обложки) представлен фрагмент углеродной нанотрубки при более высоком разрешении. Можно видеть неоднородную структуру трубки, что по литературным данным свидетельствует о химическом воздействии, возможно, в процессе синтеза трубок при производстве УСВР. Топография, представленная на рис. 3 (см. вторую сторону обложки), интересна тем, что, наряду с нанотрубками, наблюдаются кольцевые структуры, как на титановых пленках, так и на полупроводящем арсениде галлия.

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что после решения проблем отделения нанотрубок от сопутствующих углеродных фрагментов УСВР может явиться одним из источников нанотрубок.

Список литературы

1. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors / R. Matrel, T. Schmit, H. R. Shea, Ph. Avoris // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 73. P. 2447–2452.
2. <http://www.research.ibm.com/resources/press/logic/circuit>.
3. Патент RU 2128624S1, автор Петрик В. И., приоритет от 17.10.97. Способ получения углеродной смеси высокорективной способности и устройство для его осуществления
4. <http://www.xweb.ru/npk/index.htm>.

НОВОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Подсчет отдельных электронов в углеродной нанотрубке

Зондируя одностеночные углеродные трубки атомно-силовым микроскопом, исследователи Cornell University нашли новые возможности разрезания и изгибания нанотрубок. Они также научились определять силу действия одного электрона, когда он влетает и вылетает из трубки. Это исследование обещает миниатюризацию электронных схем.

Углеродные нанотрубки — крошечные цилиндры, которые представляют собой атомы углерода,

организованные в гексагональную структуру. Каждый атом углерода связан со своими соседями тремя валентными электронами, оставляя один электрон свободным. Валентный электрон позволяет нанотрубкам проводить электричество. Типичная нанотрубка составляет несколько нанометров в диаметре и несколько микрометров в длину.

Углеродные нанотрубки могут быть очень хорошими проводниками электричества, которые не нагреваются, когда по ним протекает электрический ток. Электроны могут проходить только прямо по всей трубке, причем в направлении параллельно трубке, а не под различными углами как, например, в медном проводе. Иными словами, они

проносятся в так называемом "баллистическом движении". Если атомы углерода в решетке трубки упорядочены в спиралевидную структуру (в отличие от прямых линий), нанотрубка становится полупроводником, который можно использовать как транзистор.

McEuen описывает использование атомно-силового микроскопа для изучения нанотрубок. Это устройство останавливает крошечный кантилевер над образцом и использует чувствительный механизм измерения движения наконечника вверх и вниз. К наконечнику прикладывается положительное напряжение и измеряются электростатические притяжения между наконечником и электронами в нанотрубке. Если электрон залетит в трубку, это увеличит электростатическое притяжение и наконечник опустится. Было обнаружено, что когда электрон влетает в трубку, происходит измеримый спад напряжения, что дает возможность подсчитать число электронов, которые влетают и вылетают из трубки. Эксперименты проведены в криостате, охлажденном жидким гелием.

McEuen также обнаружил, что атомно-силовой микроскоп может использоваться для того, чтобы создавать дефекты в нанотрубке. "Мы фиксируем кантилевер атомно-силового микроскопа над ней и подаем импульс напряжения на его острие и смотрим на изменения. Мы не знаем, что в действительности там происходит, но после этого, если импульс сильный, наблюдается трещина. Если импульс не достаточно сильный, то вы ничего не увидите, но наблюдается большее локальное электрическое сопротивление". Если создавать небольшие дефекты на нанотрубке, используя атомно-силовой микроскоп, можно вызвать резкий изгиб трубки.

<http://www.eurekalert.org>

Суперкомпьютерное моделирование показывает самую прочную углеродную нанотрубку

17 сентября 2001 г. команда ученых, возглавляемых Винцентом Креспи (Vincent Crespi) из Downsborough Associate Professor of Physics at Penn State University, использовали компьютерное моделиро-

вание для исследования углеродных волокон с механической прочностью, сравнимой с алмазом. В статье, опубликованной в журнале Physical Review Letters, Dragan Stojkovic и Peihong Zhang объявили, что они смоделировали невероятно прочную и крепкую углеродную трубку приблизительно 0,4 нм в диаметре.

"Эти волокна пока еще не синтезированы, — сказал Креспи, — но несколько физиков и химиков заинтересованы в их создании, они могут подтвердить их огромную пользу в приложениях нанотехнологии."

Углеродные нанотрубки в 10 000 раз тоньше, чем коммерческое углеродное волокно. Ученые делают их, используя химическое осаждение углеродного пара, в стандартной промышленной технологии, при которой простые компоненты сами склеиваются. Креспи сказал, что этот способ также будет довольно успешно использоваться в создании нанотрубок, которые открыла его группа.

Команда Пенна Стэйта (Penn State) недавно сделала ключевое открытие, в котором частицы четырехгранного атома углерода — три слабо связанные группы и одна относительно крепко связанная группа — имеют особые свойства. Соединяясь друг с другом, атомы образуют молекулы с углами между связями приблизительно 109,5°, т. е. имеют геометрию тетраэдра. В дополнение к прочности, маленькому диаметру и химической устойчивости нанотрубка, открытая исследователями, имеет окружность всего шесть атомов углерода, т. е. приблизительно 0,4 нм — наименьший диаметр, который теоретически возможен.

Основываясь на вычислениях, Креспи считает, что эти новые нанотрубки на 40 % прочнее, чем другие нанотрубки, сделанные с использованием того же числа атомов. "Фактически нанотрубки, которые мы моделировали, могут быть самыми прочными из возможных одномерных систем", — сказал Креспи.

Эти исследования финансировались National Science Foundation и Army Research Office.

<http://www.science.psu.edu>

В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, проф.,

А. А. Строганов, С. М. Андрюхин

E-mail: vkn@miec.ru

<http://www.miec.ru/m/projects/ntmtdt>

проносятся в так называемом "баллистическом движении". Если атомы углерода в решетке трубки упорядочены в спиралевидную структуру (в отличие от прямых линий), нанотрубка становится полупроводником, который можно использовать как транзистор.

McEuen описывает использование атомно-силового микроскопа для изучения нанотрубок. Это устройство останавливает крошечный кантилевер над образцом и использует чувствительный механизм измерения движения наконечника вверх и вниз. К наконечнику прикладывается положительное напряжение и измеряются электростатические притяжения между наконечником и электронами в нанотрубке. Если электрон залетит в трубку, это увеличит электростатическое притяжение и наконечник опустится. Было обнаружено, что когда электрон влетает в трубку, происходит измеримый спад напряжения, что дает возможность подсчитать число электронов, которые влетают и вылетают из трубки. Эксперименты проведены в криостате, охлажденном жидким гелием.

McEuen также обнаружил, что атомно-силовой микроскоп может использоваться для того, чтобы создавать дефекты в нанотрубке. "Мы фиксируем кантилевер атомно-силового микроскопа над ней и подаем импульс напряжения на его острие и смотрим на изменения. Мы не знаем, что в действительности там происходит, но после этого, если импульс сильный, наблюдается трещина. Если импульс не достаточно сильный, то вы ничего не увидите, но наблюдается большее локальное электрическое сопротивление". Если создавать небольшие дефекты на нанотрубке, используя атомно-силовой микроскоп, можно вызвать резкий изгиб трубки.

<http://www.eurekalert.org>

Суперкомпьютерное моделирование показывает самую прочную углеродную нанотрубку

17 сентября 2001 г. команда ученых, возглавляемых Винцентом Креспи (Vincent Crespi) из Downsborough Associate Professor of Physics at Penn State University, использовали компьютерное моделиро-

вание для исследования углеродных волокон с механической прочностью, сравнимой с алмазом. В статье, опубликованной в журнале Physical Review Letters, Dragan Stojkovic и Peihong Zhang объявили, что они смоделировали невероятно прочную и крепкую углеродную трубку приблизительно 0,4 нм в диаметре.

"Эти волокна пока еще не синтезированы, — сказал Креспи, — но несколько физиков и химиков заинтересованы в их создании, они могут подтвердить их огромную пользу в приложениях нанотехнологии."

Углеродные нанотрубки в 10 000 раз тоньше, чем коммерческое углеродное волокно. Ученые делают их, используя химическое осаждение углеродного пара, в стандартной промышленной технологии, при которой простые компоненты сами склеиваются. Креспи сказал, что этот способ также будет довольно успешно использоваться в создании нанотрубок, которые открыла его группа.

Команда Пенна Стэйта (Penn State) недавно сделала ключевое открытие, в котором частицы четырехгранного атома углерода — три слабо связанные группы и одна относительно крепко связанная группа — имеют особые свойства. Соединяясь друг с другом, атомы образуют молекулы с углами между связями приблизительно 109,5°, т. е. имеют геометрию тетраэдра. В дополнение к прочности, маленькому диаметру и химической устойчивости нанотрубка, открытая исследователями, имеет окружность всего шесть атомов углерода, т. е. приблизительно 0,4 нм — наименьший диаметр, который теоретически возможен.

Основываясь на вычислениях, Креспи считает, что эти новые нанотрубки на 40 % прочнее, чем другие нанотрубки, сделанные с использованием того же числа атомов. "Фактически нанотрубки, которые мы моделировали, могут быть самыми прочными из возможных одномерных систем", — сказал Креспи.

Эти исследования финансировались National Science Foundation и Army Research Office.

<http://www.science.psu.edu>

В. К. Неволин, д-р физ.-мат. наук, проф.,

А. А. Строганов, С. М. Андрюхин

E-mail: vkn@miec.ru

<http://www.miec.ru/m/projects/ntmtdt>



В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1—12, 2001 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.

<http://intra.rfbr.ru>

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

Квантовые эффекты в термоЭДС неупорядоченных и низкоразмерных проводников

Номер проекта: 97-02-16877-а
Год предоставления отчета: 1997

Исследован новый термоэлектрический эффект, обусловленный влиянием электрон-электронного взаимодействия в примесном проводнике на термоэлектрический коэффициент. Построен новый метод вычисления кинетических коэффициентов, связанных с переносом теплоты на базе диаграммной техники Келдыша и основанный на корректном учете эффектов взаимодействия в операторе теплового потока. Показано, что интерференция электрон-электронного и электрон-примесного рассеяния при низких температурах приводит к возникновению вклада в термоЭДС, пропорционального действительной части диффузионно-усиленного кулоновского пропагатора и преобладающего над поправками за счет слабой локализации. Кроме этого, изучены особенности термоЭДС фононного увлечения в примесном металле. Показано, что в широком интервале температур процессы неупругого рассеяния электронов примесями (с испусканием или поглощением фонона) вносят основной вклад в подавление эффекта увлечения при внесении примесей. Вычислена зависимость термоЭДС увлечения от температуры и концентрации примесей в случае однозонного металла с квадратичным законом дисперсии.

Осцилляционный электронный транспорт в естественной сверхрешетке политипов карбида кремния

Номер проекта: 97-02-18295-а
Год предоставления отчета: 1997

Главная задача этапа 1997 г. состояла в создании экспериментальных микроструктур диодного и

триодного типов на основе политипа 6H—SiC для проведения исследований в СВЧ полях. Главными составляющими в ее реализации являлись:

- эпитаксиальный рост слоев SiC с воспроизведением политипа подложки, с высокой степенью морфологического совершенства и зеркальности, с низким уровнем донорной примеси от 10¹⁶ до 10¹⁵, с высокой точностью совпадения с базальной плоскостью;
- создание высоколегированных слоев и омических контактов с удельным сопротивлением меньше 10⁻⁵ Ом·см²;
- создание антипробойной защиты периферии микроструктур и диэлектризация поверхности подложки.

До выполнения данной работы эпитаксиальные слои карбида кремния на базальной плоскости, т. е. перпендикулярной оси естественной сверхрешетки (ЕСР), как правило, имели незеркальную поверхность и концентрацию донорной примеси на уровне 10¹⁷ см⁻³. В процессе данного исследования был разработан такой технологический режим, который позволил существенно улучшить морфологическое качество поверхности и довести концентрацию донорной примеси до 10¹⁵ см⁻³, что для поверхности, не имеющей разориентации, является рекордно низким уровнем.

На поверхности слаболегированного слоя создавался высоколегированный эпитаксиальный слой *n*-типа, на который наносился металл. Подбором металла и соответствующего режима температурного отжига созданы омические контакты с удельным сопротивлением 8·10⁻⁶ Ом·см⁻².

Электрическое поле больше 105 В/см индуцирует возникновение неконтролируемых утечек тока по периферийной поверхности микроструктуры. Кроме того, неизбежное касание навесного контакта поверхности подложки также приводит к возникновению параллельного канала протекания тока, превышающего ток через объем микроструктуры. Оба этих обстоятельства крайне отрицательно сказываются на возбуждении СВЧ излучения. По мнению авторов, единственным технологически обоснованным решением являлась

ионно-протонная обработка по разработанной схеме. Более дорогая, чем другие (в частности, различные схемы окисления поверхности), она производится при нормальной температуре на конечной стадии создания микроструктур, и ее качество не зависит от качества и типа проводимости обрабатываемой поверхности.

Существенный недостаток средств сказался на том, что объем выполненных работ оказался недостаточным и не позволил довести создание микроструктур до полного завершения и начать в 1997 г. работы по ванье-штарковскому квантованию в СВЧ полях.

В кристаллах политипа 4H-SiC в электрических полях, превышающих поля, характеризующие режим блоховских осцилляций, в которых должно наблюдаться умножение электронов, связанное с ударной ионизацией, напротив, были обнаружены эффекты, прямо свидетельствующие о процессах локализации.

В кристаллах политипа 8H-SiC наблюдаются несколько особенностей в широком диапазоне электрических полей, однако их интерпретация в данный момент не закончена. Пока можно сказать только об особенности при поле 105 В/см, которая соответствует критериям блоховских осцилляций в первой минизоне.

По разработанной авторами методике были проведены измерения скоростей насыщения в политипах 4H-, 6H-, 8H-, 21R-SiC. Полученные значения $3,3 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^6$, 10^6 и $4,4 \cdot 10^3$ см/с показывают возрастающую степень локализации с увеличением периода ЕСР и, следовательно, с уменьшением ширины минизоны.

Почти одномерные фракталы и теория проводящих полимерных сетей

Номер проекта: 97-02-18283-а
Год предоставления отчета: 1997

Разработан общий подход для описания флуктуации электропроводности в сильно неупорядоченных средах. В основе подхода лежит феноменологическая ренормгруппа Мигдала—Каданова в реальном пространстве. Предлагаемая ее формулировка позволяет работать непосредственно с функциями распределения флуктуирующих величин — в данном случае электропроводности.

Для описания проводящих полимеров введена модель прыжковой проводимости на сетке с фрактальной размерностью, близкой к единице. Для такой сетки оказалось возможным в рамках упомянутой выше ренормгруппы провести достаточно полное исследование проблемы электропроводности перколяционной сетки. Был получен полный набор критических индексов, включая индекс про-

водимости, все они оказались существенно неаналитическими функциями размерности системы вблизи $D = 1$. Впервые удалось получить аналитическое выражение для пороговой функции распределения электропроводностей. Как оказалось, в почти одномерных системах форма функции распределения логарифма электропроводности системы на пороге протекания не зависит от размерности с точностью до изменения масштаба. На основе полученных результатов проведен качественный анализ частотных и температурных зависимостей электропроводности для прыжкового механизма переноса заряда с переменной длиной прыжка.

Авторами также предложен иной вариант метода ренормализационной группы в реальном пространстве, с помощью которого описаны мезоскопические флуктуации проводимости в классическом аналоге модели Чалкера — Коддингтона — решеточной модели для целочисленного квантового эффекта Холла.

Квантовый транспорт в двумерных наноструктурах

Номер проекта: 97-02-16305-а
Год предоставления отчета: 1997

Численно рассмотрены транспортные свойства двумерных колец в приложенном магнитном поле. Кольца имеют квадратную и круглую формы и конечный фактор кольца (отношение ширины рукавов кольца на радиус). Показано, что осцилляции Ааронова — Бома (ОАБ) существенно зависят от числа каналов электронного транспорта и фактора кольца. В случае небольшого числа каналов транспорта ОАБ в узких кольцах ОАБ являются периодическими при условии, что магнитная длина превышает ширину кольца. В крайнем противоположном случае ОАБ становятся нерегулярными. Компьютерные симуляции электронных токовых распределений показывают, что квантовый транспорт в многоканальном случае становится конвекционным. Элементарная ячейка состоит, как правило, из пары вихрей и одного антивихря. Приложение магнитного поля деформирует элементарную ячейку конвекционной решетки, приводя к хаотической упаковке ячеек. Результатом этого становится нерегулярность ОАБ. Также продемонстрирована хаотичность электронных траекторий.

Рассмотрен четырехпробный холловский контакт под воздействием поля излучения. Частота излучения настроена на переход между энергией локализованного состояния и энергией транспортного электрона. Обнаружена низко полевая аномалия квантового эффекта Холла за счет резонансного подмешивания локализованного состояния к транспортным состояниям.

Рассмотрен цилиндрический квантовый дот с электродами, почти касательными к доту. Если энергия транспортного электрона резонансна к собственным энергиям дота, в токовой картине возникает резонансный вихрь. Оценено магнитное поле, создаваемое таким вихрем и предложены экспериментальные способы измерения магнитного поля.

Проведен детальный численный анализ недавних экспериментов по квантовой интерференции в двухщелевой баллистической структуре (Yacoby et al, Phys. Rev. Lett., v. 73, p. 3149 (1994)). Анализ основан на решении одночастичного уравнения Шредингера с учетом реальной геометрии структу-

ры и профиля потенциала, создаваемого управляющим электродом. Показано, что неожиданные осцилляции проводимости обусловлены конвекционной картиной электронного транспорта и приводят к многократным интерференционным явлениям.

Рассмотрена временная эволюция центра тяжести гауссовского волнового пакета в квантовом доте. В случае несоразмерного набора собственных энергий квантового дота временная эволюция пакета является неэргодичной из-за отсутствия глобального периода. Показано, что функция распределения квантовых наблюдаемых является гауссовым.

ИНФОРМАЦИЯ

Информационное сообщение о 9-м Международном симпозиуме "НАНОСТРУКТУРЫ: ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ"

С 18 по 22 июня 2001 г. в Санкт-Петербурге (пос. Репино) под руководством Лауреата Нобелевской премии, академика РАН Ж. И. Алферова проходил 9-й Международный симпозиум "Наноструктуры: физика и технология", который проводится ежегодно, начиная с 1993 г.

Организаторами симпозиума выступили: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Научно-технологический центр микроэлектроники при ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Министерство промышленности, науки и технологий Российской Федерации, а также Отделение общей физики и астрономии РАН и Санкт-Петербургский научный центр РАН. Симпозиум проводился при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации, Российского фонда фундаментальных исследований, а также ряда организаций зарубежных стран, в частности, Германии и Великобритании.

В рамках научной программы Симпозиума обсуждались доклады по следующим направлениям:

- технология наноструктур;
- наноструктуры на основе кремния;
- инфракрасные явления в наноструктурах;
- широкозонные наноструктуры;
- микрорезонаторы и фотонные кристаллы;
- характеристика наноструктур и новые методы сканирующей зондовой микроскопии;
- квантовые ямы и сверхрешетки;

- квантовые проволоки и квантовые точки;
- туннельные явления;
- общие свойства низко-размерных структур;
- спиновые явления в наноструктурах;
- квантовые компьютеры;
- упорядоченные массивы наночастиц;
- приборы на основе наноструктур;
- транспортные явления в наноструктурах;
- лазеры и оптоэлектронные устройства;
- экситоны в наноструктурах;
- двумерный электронный газ.

На симпозиуме было представлено 167 докладов. География представленных докладов была довольно широкой: Россия, США, Германия, Франция, Япония, Великобритания, Канада и др. — всего 21 страна.

В рамках данного сообщения не представляется возможным провести подробный анализ всех направлений симпозиума, поэтому ниже приводятся лишь отдельные замечания относительно возможностей практического использования в микросистемной технике результатов исследований, представленных на обсуждение.

Прежде всего, следует отметить доклады по направлению, связанному с созданием приборов на основе наноструктур. Здесь особый интерес для развития микро- и наносистемной техники представляет активно развиваемая в настоящее время концепция создания транзистора на одной кванто-

Рассмотрен цилиндрический квантовый дот с электродами, почти касательными к доту. Если энергия транспортного электрона резонансна к собственным энергиям дота, в токовой картине возникает резонансный вихрь. Оценено магнитное поле, создаваемое таким вихрем и предложены экспериментальные способы измерения магнитного поля.

Проведен детальный численный анализ недавних экспериментов по квантовой интерференции в двухщелевой баллистической структуре (Yacoby et al, Phys. Rev. Lett., v. 73, p. 3149 (1994)). Анализ основан на решении одночастичного уравнения Шредингера с учетом реальной геометрии структу-

ры и профиля потенциала, создаваемого управляющим электродом. Показано, что неожиданные осцилляции проводимости обусловлены конвекционной картиной электронного транспорта и приводят к многократным интерференционным явлениям.

Рассмотрена временная эволюция центра тяжести гауссовского волнового пакета в квантовом доте. В случае несоразмерного набора собственных энергий квантового дота временная эволюция пакета является неэргодичной из-за отсутствия глобального периода. Показано, что функция распределения квантовых наблюдаемых является гауссовым.

ИНФОРМАЦИЯ

Информационное сообщение о 9-м Международном симпозиуме "НАНОСТРУКТУРЫ: ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ"

С 18 по 22 июня 2001 г. в Санкт-Петербурге (пос. Репино) под руководством Лауреата Нобелевской премии, академика РАН Ж. И. Алферова проходил 9-й Международный симпозиум "Наноструктуры: физика и технология", который проводится ежегодно, начиная с 1993 г.

Организаторами симпозиума выступили: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Научно-технологический центр микроэлектроники при ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Министерство промышленности, науки и технологий Российской Федерации, а также Отделение общей физики и астрономии РАН и Санкт-Петербургский научный центр РАН. Симпозиум проводился при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации, Российского фонда фундаментальных исследований, а также ряда организаций зарубежных стран, в частности, Германии и Великобритании.

В рамках научной программы Симпозиума обсуждались доклады по следующим направлениям:

- технология наноструктур;
- наноструктуры на основе кремния;
- инфракрасные явления в наноструктурах;
- широкозонные наноструктуры;
- микрорезонаторы и фотонные кристаллы;
- характеристика наноструктур и новые методы сканирующей зондовой микроскопии;
- квантовые ямы и сверхрешетки;

- квантовые проволоки и квантовые точки;
- туннельные явления;
- общие свойства низко-размерных структур;
- спиновые явления в наноструктурах;
- квантовые компьютеры;
- упорядоченные массивы наночастиц;
- приборы на основе наноструктур;
- транспортные явления в наноструктурах;
- лазеры и оптоэлектронные устройства;
- экситоны в наноструктурах;
- двумерный электронный газ.

На симпозиуме было представлено 167 докладов. География представленных докладов была довольно широкой: Россия, США, Германия, Франция, Япония, Великобритания, Канада и др. — всего 21 страна.

В рамках данного сообщения не представляется возможным провести подробный анализ всех направлений симпозиума, поэтому ниже приводятся лишь отдельные замечания относительно возможностей практического использования в микросистемной технике результатов исследований, представленных на обсуждение.

Прежде всего, следует отметить доклады по направлению, связанному с созданием приборов на основе наноструктур. Здесь особый интерес для развития микро- и наносистемной техники представляет активно развиваемая в настоящее время концепция создания транзистора на одной кванто-

вой точке, а в перспективе — на одном электроде (так называемый одноэлектронный транзистор). Появление такого транзистора позволит перейти на принципиально новый уровень устройств микро- и нанoeлектроники самого различного назначения.

В плане создания микросистем для работы в экстремальных условиях значительный интерес представляют новые материалы с большой шириной запрещенной зоны — карбид кремния, нитрид галлия и др. Такие материалы обеспечивают возможность создания микро- и нанoeлектромеханических систем, сохраняющих работоспособность при экстремально высоких температуре, уровне радиации, агрессивности рабочей среды. Основные результаты и перспективы развития этого направления в области создания наноструктур на основе широкозонных материалов рассмотрены в докладах, представленных на симпозиуме в разделе "Широкозонные наноструктуры".

Отдельного внимания заслуживает направление, связанное с полупроводниковыми лазерами на гетероструктурах, которые обеспечивают возможность создания целого класса микро- и нанooпoeлектронных устройств различного назначения. Новые перспективы в создании подобных микросистем открывают полупроводниковые лазеры на основе квантовых точек и квантово-волновых явлений. Проблемы, связанные с созданием таких лазеров, обсуждались на симпозиуме в рамках направления "Лазеры и опoeлектронные устройства", а также в пленарном докладе академика Ж. И. Алферова "Квантовые точки и лазеры".

С содержанием этих и других материалов симпозиума можно ознакомиться в сборнике трудов "Наноструктуры: физика и технология", 2001, ФТИ РАН, Санкт-Петербург, 632 с., а также на сайте <http://www.ioffe.rssi.ru/NANO2001/>.

Член Секции прикладных проблем
канд. техн. наук **А. Н. Сергушичев**



НОВАЯ КНИГА

Каттрал Роберт В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.

Перевод с английского канд. хим. наук *О. О. Максименко*,

под редакцией д-ра хим. наук, проф. *О. М. Петрухина*.

Учебник представляет собой введение в захватывающий мир химических сенсоров. В нем обсуждаются будущие тенденции и показывается, насколько важное место займут химические сенсоры в мире микроаналитических систем. В учебнике рассмотрены также области применения различных химических сенсоров, а для некоторых из них, особенно для потенциометрических, представлено достаточно информации, чтобы студенты могли сами сделать собственные сенсоры. Книга будет интересна химикам — студентам старших курсов и аспирантам, а также студентам, изучающим биологию, медицину, и инженерам-электронщикам.

Это пособие будет полезно и специалистам-аналитикам, и специалистам в области сенсорного анализа.