

Выпускается при содействии

Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации

Министерства образования Российской Федерации

Российской Академии наук

Издается с 1999 г.

ISSN 1684-6419

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционная коллегия:

Антонов Б. И.

Аристов В. В.

Белоус А. И.

Быков В. А.

Васильев А. А.

Васильев В. В.

Волчихин В. И.

Гапонов С. В.

Горнев Е. С.

Градецкий В. Г.

Журавлев П. В.

Захаревич В. Г.

Каляев И. А.

Кальнов В. А.

Карякин А. А.

Климов Д. М.

Кузин А. Ю.

Лифшиц В. Г.

Мокеров В. Г.

Мокров Е. А.

Никитов С. А.

Норенков И. П.

Панич А. Е.

Панфилов Ю. В.

Петросянец К. О.

Сауров А. Н.

Сигов А. С.

Станкевич В. Г.

Старостин А. К.

Степанов Ю. И.

Сухопаров А. И.

Телец В. А.

Чаплыгин Ю. А.

Редакция:

Безменова М. Ю.

Григорин-Рябова Е. В.

Лысенко А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

## СОДЕРЖАНИЕ

К сведению авторов журнала "Микросистемная техника" . . . . . 2

## ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

Красников Г. Я., Еременко А. Н., Зайцев Н. А., Шешин Е. П., Арилин Р. А.,  
Басина В. Н., Матюшкин И. В., Равилов М. Ф., Романов И. М. Элементная  
база для схем управления изделиями МСТ . . . . . 3

Михайлов П. Г. Неразъемные соединения в микромеханических системах . . . . . 5

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

Галлямов М. О., Яминский И. В., Хохлов А. Р., Винокур Р. А., Никитин Л. Н.,  
Саид-Галиев Э. Е., Шаумбург К. Осаждение полимерных молекул и тонких  
полимерных пленок из сверхкритической двуокиси углерода. Часть 2.  
Результаты исследования АСМ. . . . . 11

## МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

Верховская К. А., Виздик Г. М., Кузнецова Н. И. Сегнетоэлектрические  
полимерные пленки . . . . . 15

## НАНОТЕХНОЛОГИЯ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Галкин Н. Г., Кошечко А. В., Полярный В. О., Доценко С. А., Маслов А. М.,  
Галкин К. Н., Захарова Е. С., Таланов А. О. Оптические и фотоэлектрические  
свойства наноструктур с захороненными кластерами из полупроводниковых  
силицидов на кремнии в видимом и ближнем ИК диапазонах . . . . . 21

Востоков Н. В., Гапонов С. В., Грибков Б. А., Мастеров Д. В., Миронов В. Л.  
Сравнительные АСМ-СТМ исследования морфологии YBaCuO пленок  
различного катионного состава. . . . . 24

Блонский И. В., Бродин М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н.,  
Кадашук А. К., Пикус Ю. Г. Фактор структурной неоднородности  
кремниевых нанокристаллитов в их люминесцентных свойствах . . . . . 28

## КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

Рехвиашвили С. Ш. О силовых взаимодействиях в зондовых  
микромеханических системах . . . . . 33

## СТРАНИЧКА РФФИ . . . . . 38

## ИНФОРМАЦИЯ . . . . . 39

## Contents . . . . . 40

Аннотации статей журнала на русском и английском языках доступны по сети Internet  
по адресу: <http://www.microsystems.ru>.

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (095) 269-5510. E-mail: [antonov@novtex.ru](mailto:antonov@novtex.ru)

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 018929 от 10.06.99.

Дизайнер Т.Н. Погорелова. Технический редактор И.С. Павлова. Корректор М. Г. Джавадиди

Сдано в набор 02.12.2002. Подписано в печать 13.01.2003. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл.-печ. л. 4,9. Усл. кр.-отт. 6,86. Уч.-изд. л. 6,16. Заказ 56.

Отпечатано в Подольской типографии Чеховского полиграфического комбината, 142100, г. Подольск, ул. Кирова, 25

## К сведению авторов журнала "МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА"

*Уважаемые авторы, при подготовке рукописей статей просим руководствоваться следующими рекомендациями*

**Объем статьи**, предлагаемой к публикации, не должен превышать 15 страниц машинописного текста, напечатанного на белой бумаге (формата А4) на одной стороне листа через два интервала (не более 30 строк и 60 знаков в строке на странице). В объем статьи входят: текст, иллюстрации, таблицы и библиография.

**В редакцию представляются в двух экземплярах:**

- текст статьи, подписанный всеми авторами с указанием даты представления;
- иллюстрации, подписанные на обороте карандашом с указанием фамилии автора, номера иллюстрации и названия статьи;
- перечень подрисовочных подписей;
- аннотация размером не более 5—7 строк на русском и английском языках;
- фамилии, инициалы авторов и название статьи — на английском языке;
- сведения об авторах (фамилия, имя, отчество, ученая степень, место работы, занимаемая должность, домашний и служебный адреса и телефоны, факс и E-mail);
- акт экспертизы.

Обязательными элементами оформления статьи являются: индекс УДК, инициалы и фамилии авторов, ученая степень, название организации (полное в соответствии с последней редакцией устава), заглавие и аннотация.

**Формулы**, буквенные обозначения, цифры, знаки и их расположение должны быть четкими и различимыми. Во втором экземпляре простым карандашом размечаются все символы, сходные по начертанию, и текстовые выделения: буквы — двумя черточками (прописные — снизу, строчные — сверху); верхние и нижние индексы (включая

штрихи и степени) очерчиваются дужками  $\cup$  и  $\cap$  соответственно; полужирный шрифт подчеркивается прямой линией, курсив — волнистой линией, а разрядка — короткими штрихами. Следует обратить внимание на четкость математических знаков и сходных по начертанию букв (прописных и строчных, латинского и греческого алфавитов).

**Иллюстрации** выполняются с учетом последующего воспроизведения их средствами оперативной полиграфии (с использованием сканера); штриховые (чертежи, схемы, графики, рисунки) — программно, с использованием графических редакторов, или вручную (черной тушью или пастой) на белой плотной бумаге; тоновые (фотографии) — на матовой бумаге с высокой контрастностью.

**Список литературы** составляется по порядку ссылок в тексте и оформляется следующим образом: для книг и сборников — фамилии и инициалы авторов, полное название книги (сборника), город, издательство, год и желательное общее число страниц; для журнальных статей — фамилии и инициалы авторов, название статьи, название журнала, год, том, номер и номера страниц. Если число авторов более четырех, то необходимо указать первых трех со словами "и др.". Ссылки на иностранную литературу следует писать на языке оригинала без сокращений.

Статьи, набранные на компьютере, желательно представлять как в виде распечатки на принтере (рисунки на лазерном принтере), так и в файловом виде на дискете 3,25", выполненном в текстовом редакторе Microsoft Word.

Рукописи статей направлять по адресу: 107076, г. Москва, Стромынский пер., 4/1, журнал "Микросистемная техника". Тел./факс редакции (095) 269-55-10, e-mail: [it@novtex.ru](mailto:it@novtex.ru)

# ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 621.3.049.77

Г. Я. Красников<sup>1</sup>, чл.-корр. РАН,  
 А. Н. Еременко<sup>1</sup>, Н. А. Зайцев<sup>1</sup>, д-р техн. наук,  
 Е. П. Шешин<sup>2</sup>, д-р физ.-мат. наук,  
 Р. А. Арилин<sup>1</sup>, В. Н. Басина<sup>1</sup>,  
 И. В. Матюшкин<sup>1</sup>, канд. физ.-мат. наук,  
 М. Ф. Равилов<sup>1</sup>, И. М. Романов<sup>1</sup>, канд. техн. наук  
<sup>1</sup>АООТ "НИИМЭ и Микрон", zaitsev@mikron.ru  
<sup>2</sup>Центр автоэмиссионных технологий  
 при МФТИ (САТ МФТИ)

## ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА ДЛЯ СХЕМ УПРАВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯМИ МСТ

*Изложен подход к изготовлению микросистемных приборов и схем управления на одном кристалле в едином технологическом цикле. Основой для схем управления служат автоэмиссионные элементы. Данная элементная база обеспечивает работу изделий в экстремальных условиях.*

В настоящее время общепризнано, что микросистемная техника (МСТ) имеет приоритетное значение для оборонной промышленности, обеспечения ядерной и экологической безопасности государства, развития биотехнологии и медицинского обслуживания населения.

Разработка и изготовление изделий МСТ, пользующихся спросом на рынке микроэлектроники, выявили спектр проблем, требующих безотлагательного решения. Одной из таких проблем является необходимость повышения уровня системности устройств путем присоединения к классической микросистеме электроники.

Микросистемные приборы включают в себя, как правило, два базовых модуля: исполнительный механизм или чувствительный элемент и схему управления или обработки сигнала. При этом микросистемный прибор может быть выполнен двумя способами: с размещением модулей на отдельных кристаллах (гибридное исполнение) [1] и на одном кристалле (монокристаллическое исполнение) [2]. Очевидно, что в обоих случаях стоимости изготовления модулей суммируются, а во втором случае значительно возрастает время изготовления прибора, так как оба модуля изготавливаются на кристалле последовательно.

Существующие в настоящее время технологии микрообработки (micromachining) для создания исполнительного механизма или чувствительного

элемента, такие как Sandia Ultra-planar Multi-level MEMS Technology (SUMMIT) [3] и Multi-User MEMS Processes (MUMPs) [4] позволяют изготавливать большой класс механизмов различного функционального назначения. Обе технологии используют классическую комбинацию материалов — нитрид кремния, поликристаллический кремний (поликремний), диоксид кремния и силикатное стекло. Как правило, каждый материал из данной комбинации выполняет свою функцию: нитрид кремния используется в качестве изолирующего материала, а также обладает необходимой стойкостью к агрессивным средам (кислотам); поликристаллический кремний — конструкционный материал, который также используется при условии сильного легирования в качестве проводников между элементами; диоксид кремния и силикатное стекло — жертвенные слои, которые удаляют, формируя необходимые для работы прибора пустоты.

Наряду с развитием технологии формирования исполнительных и чувствительных элементов исследователи делали попытки создания вакуумных микроэлектронных устройств, опираясь на технологическую базу микроэлектроники [5] и используя материалы и методы микрообработки. Изначально выяснилось, что используемая в большинстве электровакуумных приборов термоэлектронная эмиссия не удовлетворяет современным требованиям по многим параметрам, прежде всего по тепловому рассеиванию, высокому энергопотреблению и инерционности. Многочисленные исследования показали, что наиболее перспективными являются вакуумные микроэлектронные приборы на основе автоэлектронной эмиссии. Автоэлектронная эмиссия — явление туннелирования электронов через потенциальный барьер на границе раздела твердое тело—вакуум под действием приложенного электрического поля. Вероятность такого туннелирования определяется высотой потенциального барьера (работой выхода электрона) и приложенным электрическим полем. Работа выхода определяется фундаментальными свойствами материала и для большинства металлов составляет 4–5 эВ, при этом для получения необходимых для практических применений токов эмиссии требуются напряженности электрического поля порядка  $10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . В настоящее время наиболее распространен способ получения свободных электронов с острия холодного катода, использующий эффекты усиления электрического поля на микроостри-

ях. Поэтому традиционным направлением в разработке автоэмиссионных катодов является создание поля идентичных микроострий на поверхности металлического и кремниевого катодов.

Основная трудность в создании стабильных автоэлектронных катодов состоит в том, что автоэлектронная эмиссия чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии катода и состоянию его поверхности, а большие напряженности электрических полей вызывают ионизацию молекул остаточных газов, в результате чего происходит ионная бомбардировка острия, которая приводит к деградации прибора. Поэтому материалы автоэмиссионных катодов должны обладать специфической совокупностью таких свойств, как низкие и стабильные значения работы выхода электронов, а также высокие значения механической прочности, электро- и теплопроводности. Кроме того, материалы автокатодов должны быть технологичными и достаточно доступными.

В настоящее время в качестве холодных катодов используются микроострия из металла, поликристаллического кремния, алмазоподобных пленок и углеродные нанотрубки. Эмиссия электронов из этих катодов подчиняется закону Фаулера—Нордгейма.

Важнейшей характеристикой катодной микролампы является сила анодного тока, определяемая током электронной автоэмиссии с поверхностей множественных эмиссионных центров, расположенных на острие катода и оконечностях углеродных нанотрубок (см. рисунок). Сила автоэмиссионного тока может быть найдена на основе теории Фаулера—Нордгейма, описывающей туннелирование электронов через энергетический барьер на границе раздела "твердое тело (металл)—вакуум". Несмотря на развитие этой теории Мерфи и Гудом (1956 г.) основное уравнение (1) по-прежнему хо-

рошо описывает многие экспериментальные зависимости:

$$j = A\gamma^2 \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B}{\gamma} \frac{\phi^{3/2}}{E}\right), \quad (1)$$

где  $j$  — плотность тока автоэмиссии, А/см<sup>2</sup>;  $\phi$  — энергетический барьер, эВ;  $E$  — напряженность электрического поля непосредственно на границе раздела, В/см;  $\gamma$  — безразмерный коэффициент, называемый формфактором и учитывающий геометрию системы;  $A$  и  $B$  — универсальные коэффициенты, равные соответственно  $1,58 \cdot 10^{-4}$  и  $6,79 \cdot 10^7$ .

Наибольшую трудность представляет нахождение формфактора и напряженности электрического поля. При напряжении на аноде  $U_a \approx 100$  В (относительно катода) нормальными считаются плотности тока  $j \approx 10^3 + 10^4$  А/см<sup>2</sup>.

Для микроэлектронной лампы, в которой катод сделан из поликристаллического кремния, а размеры сетки сравнимы с расстоянием ее до анода и катода, уравнение (1) справедливо лишь в некотором приближении. Следует учесть, что электронные ячейки располагаются вблизи друг от друга ( $d_0 \approx R$ ), поэтому необходимо учесть краевые эффекты. Итак, во-первых, поликремний должен обладать работой выхода  $\phi \approx 4,8$  эВ. Во-вторых, сетка должна предполагаться бесконечной и тонкой. В этом приближении ( $U_c \approx 30$  В — управляющее напряжение на сетке) напряженность поля у острия катода задается уравнением:

$$E = \frac{U_a}{R} + \frac{U_c}{d_1/2}. \quad (2)$$

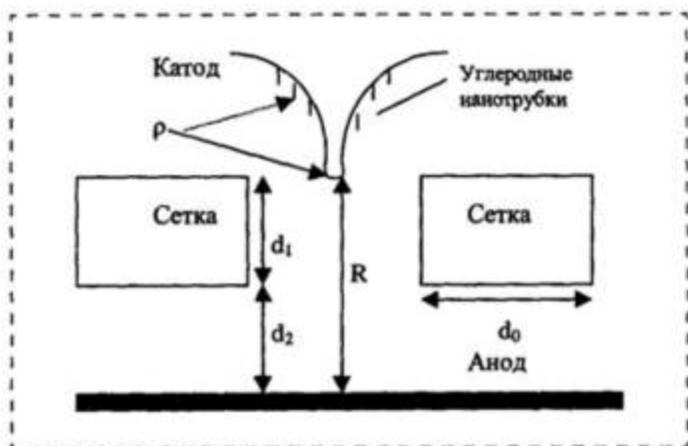
В общем случае электроны испускаются под некоторой апертурой из центра эмиссии, поэтому часть их может попасть на сетку. Тогда плотность анодного тока пропорциональна плотности тока автоэмиссии:

$$j_a = \sum_i j_i \frac{\pi \rho_i^2 / 2}{(2d_0)^2}. \quad (3)$$

Суммирование ведется по центрам эмиссии, каждый из которых характеризуется своим поперечным размером. В случае параболической формы центра эмиссии справедливо следующее [6] выражение для формфактора:

$$\gamma = \frac{R}{\rho} \frac{1}{\ln(R/\rho)}. \quad (4)$$

Предварительные расчеты плотности тока показывают чрезвычайную чувствительность результатов к значению формфактора и, соответственно,  $\rho$ .



Схематическое изображение элемента катодной лампы:  
 $\rho$  — характерный размер центра эмиссии, в роли которого могут выступать оконечности углеродных нанотрубок (они показаны в виде насечек)

Изменению  $\rho$  в несколько раз отвечает изменение тока на 2—3 порядка, что следует из того, что  $\rho$  стоит в показателе экспоненты. Размер углеродных нанотрубок в 1 нм [6] обеспечивает необходимые плотности анодного тока.

Таким образом, расчеты по уравнению Фаулера—Нордгейма анодного тока микролампы показывают, что особое внимание в технологическом маршруте ее изготовления необходимо уделить операции воспроизводимого по ширине и ориентированию в пространстве внедрения углеродных нанотрубок в поверхностный слой катода.

Проведенные исследования показывают, что использование катодов из поликристаллического кремния или углеродных нанотрубок позволяет изготавливать микролампы с характеристиками, необходимыми для создания микросхем управления изделиями МСТ. Анализ показывает, что материалы (полукремний и т. д.) и типовые структуры ав-

тоэмиссионных приборов (чередование структурных элементов и пустот) имеют много общих признаков, что свидетельствует о существовании возможности изготовления микросистемных приборов и схем управления на автоэмиссионных элементах на одном кристалле в едином технологическом цикле.

#### Список литературы

1. **MicroSensors, Inc.** Irvine Sensors Company, product "Silicon MicroRing Gyro™", www.microsensors.com.
2. **Patent 6H O1L 21/00 (10)0495.19.104.00 (40)05.10.99 (22)19.11.97 (21)974586** "Method for integrating microelectromechanical devices with electronic circuitry".
3. **Sandia Corporation**, Albuquerque, www.sandia.mdl.gov.
4. **CRONOS JDS Uniphase Company**, www.memsrus.com.
5. **Spint C. A., Holland C. E., Rosengreen A and Brodie I.** IEEE Trans. Electron Devices ED-38. 1991. 2355.
6. **Шешин Е. П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.

УДК 621.865.8

**П. Г. Михайлов**, канд. техн. наук,  
Пензенский государственный университет

## НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Дан обзор методов соединения металлов, полупроводников, изоляторов и их сочетаний в узлах микроэлектронных датчиков и микромеханических устройств. Детально рассмотрена перспективная технология сборки микроузлов — электростатическое соединение в контролируемой атмосфере и в вакууме. Приведены технологические режимы соединения и рекомендации по получению надежных микросварных соединений.*

Проблема получения надежных неразъемных соединений в различного рода микроприборах, начиная от микроэлектронных датчиков (МЭД) и заканчивая микромеханическими роботами, имеет актуальное значение. Это связано с такими тенденциями, как уменьшение габаритных размеров, разнообразие соединяемых материалов, расширение сфер применения устройств (орбитальные космические комплексы, ядерные установки, нефтехимия, арктические и тропические зоны и т. д.), а также разнообразием внешних воздействующих факторов (вакуум, радиация, агрессивные среды, криогенные и повышенные температуры, термодары, вибронгрузки и пр.). Кроме того, к неко-

торым узлам (это характерно для микродатчиков неэлектрических величин) предъявляются еще и требования по отсутствию в соединяемых деталях и в зоне соединения остаточных напряжений. Традиционные клеевые и сварные соединения при использовании их в МЭД, как правило, большинству требований не отвечают, поэтому для них необходимо использовать новые технологии, совместимые с групповыми технологиями приборостроения (толстопленочной, тонкопленочной, твердотельной, гибридной).

Современные МЭД представляют собой сложную гетерогенную систему взаимодействующих между собой материалов: металлов, полупроводников, изоляторов, объединенных в процессе изготовления в единую конструкцию. Для обеспечения стабильности параметров МЭД необходимо, чтобы взаимодействующие элементы и материалы системы были конструктивно и функционально совместимы. Эта совместимость включает в себя следующие основные требования:

- минимальная разность в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов;
- минимальные внутренние механические напряжения в материалах и структурах;
- герметичность соединений разнородных материалов;
- высокая прочность переходной зоны бинарных структур.

Изменению  $\rho$  в несколько раз отвечает изменение тока на 2—3 порядка, что следует из того, что  $\rho$  стоит в показателе экспоненты. Размер углеродных нанотрубок в 1 нм [6] обеспечивает необходимые плотности анодного тока.

Таким образом, расчеты по уравнению Фаулера—Нордгейма анодного тока микролампы показывают, что особое внимание в технологическом маршруте ее изготовления необходимо уделить операции воспроизводимого по ширине и ориентированию в пространстве внедрения углеродных нанотрубок в поверхностный слой катода.

Проведенные исследования показывают, что использование катодов из поликристаллического кремния или углеродных нанотрубок позволяет изготавливать микролампы с характеристиками, необходимыми для создания микросхем управления изделиями МСТ. Анализ показывает, что материалы (полукремний и т. д.) и типовые структуры ав-

тоэмиссионных приборов (чередование структурных элементов и пустот) имеют много общих признаков, что свидетельствует о существовании возможности изготовления микросистемных приборов и схем управления на автоэмиссионных элементах на одном кристалле в едином технологическом цикле.

#### Список литературы

1. **MicroSensors, Inc.** Irvine Sensors Company, product "Silicon MicroRing Gyro™", www.microsensors.com.
2. **Patent 6H O1L 21/00 (10)0495.19.104.00 (40)05.10.99 (22)19.11.97 (21)974586** "Method for integrating microelectromechanical devices with electronic circuitry".
3. **Sandia Corporation**, Albuquerque, www.sandia.mdl.gov.
4. **CRONOS JDS Uniphase Company**, www.memsrus.com.
5. **Spint C. A., Holland C. E., Rosengreen A and Brodie I.** IEEE Trans. Electron Devices ED-38. 1991. 2355.
6. **Шешин Е. П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.

УДК 621.865.8

**П. Г. Михайлов**, канд. техн. наук,  
Пензенский государственный университет

## НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Дан обзор методов соединения металлов, полупроводников, изоляторов и их сочетаний в узлах микроэлектронных датчиков и микромеханических устройств. Детально рассмотрена перспективная технология сборки микроузлов — электростатическое соединение в контролируемой атмосфере и в вакууме. Приведены технологические режимы соединения и рекомендации по получению надежных микросварных соединений.*

Проблема получения надежных неразъемных соединений в различного рода микроприборах, начиная от микроэлектронных датчиков (МЭД) и заканчивая микромеханическими роботами, имеет актуальное значение. Это связано с такими тенденциями, как уменьшение габаритных размеров, разнообразие соединяемых материалов, расширение сфер применения устройств (орбитальные космические комплексы, ядерные установки, нефтехимия, арктические и тропические зоны и т. д.), а также разнообразием внешних воздействующих факторов (вакуум, радиация, агрессивные среды, криогенные и повышенные температуры, термодары, вибронгрузки и пр.). Кроме того, к неко-

торым узлам (это характерно для микродатчиков неэлектрических величин) предъявляются еще и требования по отсутствию в соединяемых деталях и в зоне соединения остаточных напряжений. Традиционные клеевые и сварные соединения при использовании их в МЭД, как правило, большинству требований не отвечают, поэтому для них необходимо использовать новые технологии, совместимые с групповыми технологиями приборостроения (толстопленочной, тонкопленочной, твердотельной, гибридной).

Современные МЭД представляют собой сложную гетерогенную систему взаимодействующих между собой материалов: металлов, полупроводников, изоляторов, объединенных в процессе изготовления в единую конструкцию. Для обеспечения стабильности параметров МЭД необходимо, чтобы взаимодействующие элементы и материалы системы были конструктивно и функционально совместимы. Эта совместимость включает в себя следующие основные требования:

- минимальная разность в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов;
- минимальные внутренние механические напряжения в материалах и структурах;
- герметичность соединений разнородных материалов;
- высокая прочность переходной зоны бинарных структур.

Реально при изготовлении МЭД приходится соединять такие материалы, как металл—металл, металл—стекло, металл—полупроводник—стекло, металл—сапфир, металл—керамика, керамика—керамика, керамика—полупроводник—стекло—металл, металл—стекло—полупроводник—керамика и ряд других.

В качестве металлов в МЭД используются титановые и эливарные сплавы, коррозионно-стойкие стали, ковар.

*Стекла* — щелочные, боросиликатные, кварцевые, аморфные и поликристаллические (ситаллы).

*Керамика* — алюмооксидная (корундовая), муллитовая, пьезокерамика и др.

В качестве *полупроводников* чаще всего используется кремний, но начинают также применять карбид кремния, арсенид галлия, полупроводниковые структуры — кремний на сапфире (КНС), кремний на кремнии (КНК).

Следует отметить, что проблема неразъемного соединения таких разнородных материалов, как металл—стекло возникла еще при разработке электронных ламп, а проблема сочетаний материалов металл—полупроводник — при разработке транзисторов и в дальнейшем — микросхем. Оработанная Н. Ф. Казаковым и его последователями технология соединения металлов и неметаллов с помощью диффузионной сварки в вакууме (ДСВ) [1, 2] применима в основном для вакуумных систем и электронных ламп. Для МЭД же, как показали экспериментальные исследования, ДСВ не подходит по ряду причин, основными из которых являются значительные давления, прикладываемые к соединяемым деталям, высокая температура их нагрева. Так, для кремния, соединяемого с металлом, минимальная температура сварки должна быть больше, чем  $0,5 T_{пл}$  кремния [2], что составляет 840 К (567 °С), а давление сжатия — от 98 до 196 МПа в зависимости от температуры при сварке. Для сравнения допустимое напряжение для кремния составляет 450 МПа, а рабочее 50 МПа. При этом эмпирическая зависимость между усилием и температурой при ДСВ имеет вид

$$T_{св} = 1156 e^{-0,017 P_{св}} \quad (1)$$

Указанная экспоненциальная зависимость связана с активационными процессами в соединяемых материалах (диффузия, окислительно-восстановительные реакции).

Для активации процесса ДСВ и соответственно снижения температуры и давления было предложено применение различных прокладок из диффузионно-активных металлов (Ni, Ag, Cu, Al) в виде пленочных покрытий или тонкой фольги, устанавливаемой между соединяемыми материалами [3].

Так, при соединении кремния с молибденом через алюминиевую прокладку были достигнуты наиболее низкие усилия (19,6 МПа) и температура (773 К), при соединении кремния с вольфрамом усилие сварки и температура были соответственно 19,6 МПа и 823 К.

Для ДСВ металлостеклянных узлов, в частности, ковара 29НК-ВИ с боросиликатным стеклом С49-2 использовался режим: 863 К и 5 МПа, время сварки 20 мин [3]. Для уменьшения остаточных напряжений в спае использовался термоотжиг в вакууме в течение 30—50 мин при 590—620 К.

ДСВ металла с керамикой проводится при гораздо более жестких режимах, чем у других материалов. Так, ковар сваривался с корундовой керамикой типа ВК94-2 при 1483 К, 26—28 МПа [4]. При этом высокая прочность сцепления керамики с металлами может быть получена при введении в контактную зону таких активных элементов, как Ti, Mn, Zr, Si, а не их оксидов (которые присутствуют в самой керамике), так как указанные металлы обладают большой химической активностью при сварке, являясь, по сути, каталитическими присадками. Металлы могут наноситься на соединяемые поверхности в виде паст, тонкой фольги или осаждаться в виде химических соединений из газовой фазы.

Все технологические операции (сварка, термообработка) осуществляются в замкнутом объеме с контролируемым вакуумом не хуже  $1 \cdot 10^{-2}$  Па. Такой высокий вакуум необходим, с одной стороны, для поддержания чистоты соединяемых поверхностей, а с другой, для исключения окисления поверхностей в процессе нагрева деталей до высокой температуры. ДСВ разнородных и однородных материалов осуществляется в специальных установках стационарного типа.

Как показали экспериментальные работы по соединению деталей и узлов МЭД методом ДСВ, добиться надежных, прочных узлов практически очень сложно, а часто и невозможно. Это объясняется целым рядом причин, основными из которых являются:

- разрушение деталей от значительных усилий при сварке;
- деградация сенсорных элементов под влиянием высокой температуры сварки;
- значительные технологические трудности при сварке миниатюрных деталей и узлов МЭД-4;
- высокие внутренние механические напряжения, приводящие к разрушению узлов.

ДСВ больше приемлема для изготовления стекло-полупроводниковых структур, используемых в дальнейшем для формирования чувствительных элементов датчиков абсолютных давлений, микро-механических акселерометров и пр.

В частности, нами были получены структуры: стекло ЛК-5-кремний КЭФ 4,5 диаметром 60 мм и толщиной 1–2 мм. Из них были изготовлены экспериментальные образцы чувствительных элементов датчиков абсолютного давления. Наименее жесткие режимы соединения были получены на установке типа СДВУ-27 и высокий выход годных был достигнут при использовании пластин кремния с напыленной алюминиевой пленкой толщиной 1,0–1,8 мкм и с алюминиевой фольгой толщиной 0,02 мм. Использовались кремниевые пластины с двухсторонней полировкой до 12–13 класса чистоты. При температуре около 725 К и давлении 8 МПа были получены вполне удовлетворительные результаты. Но, как показали дальнейшие исследования, аналогичные стекло-полупроводниковые структуры могут быть получены более технологичным способом при использовании метода электростатического соединения (ЭСС).

Метод ДСВ более приемлем для получения структур типа кремний-на-изоляторе (КНИ), в которых роль изолятора играет оксидная пленка ( $\text{SiO}_2$ ), формируемая на кремниевой подложке.

Очень остро проблема получения герметичных, прочных соединений металла с полупроводниковыми структурами возникла после освоения производства чувствительных элементов на основе КНС. Дело в том, что лейкосапфир, являясь чрезвычайно инертным в химическом отношении материалом, не склонен создавать промежуточных диффузионных фаз с металлами и неметаллами при ДСВ даже при очень высоких температурах и давлениях. Но благодаря работам, проведенным в НИИ "ТЕПЛОПРИБОР" (г. Москва), в практику приборостроения была внедрена технология высокотемпературной пайки сапфира с титановыми сплавами ВТ15 и ВТ16 с помощью серебросодержащих припоев типа ПСр-72 [5]. В процессе пайки титан, входящий в состав сплава, является активатором, способствующим смачиванию припоем поверхности сапфира. Пайку проводят в вакууме  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па ( $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) при 1113 К в течение 5 мин с последующим охлаждением и старением при 723 К в течение трех часов.

В дальнейшем указанная базовая технология соединения с небольшими изменениями была использована во всех серийных датчиках типа "Сапфир", "ДИ", "МИДА", "Метран", "Криос" разработки НИИ "ТЕПЛОПРИБОР" [6].

Высокое значение температуры пайки КНС чувствительного элемента с корпусом датчика исключает использование групповых процессов и возможность массового характера производства датчиков, что делает указанные датчики дорогими и не малогабаритными. Так, нанесение контактной металлизации и формирование разводки пленоч-

ных проводников выполняются масочным методом индивидуально для каждого чувствительного элемента уже после спайки его с корпусом. Кроме того, наличие значительных внутренних механических напряжений в КНС чувствительного элемента, привнесенных в процессе пайки, а также изначально присутствующих в пленке кремния (из-за значительной разницы в ТКЛР сапфира и кремния), способствуют временной и параметрической нестабильности датчика с чувствительным элементом КНС.

Как показали испытания датчиков, на временную стабильность датчиков с чувствительным элементом КНС производства НПО "Орлэкс" (г. Орел), введенные в НПФ "Круг" (г. Пенза), указанные датчики имеют значительный дрейф нулевого уровня и номинального сигнала; кроме того, они чувствительны к способу их закрепления на объекте измерения. Результаты испытаний подтверждают наличие в чувствительных элементах КНС значительных не скомпенсированных механических напряжений, релаксирующих как во времени, так и при изменении температуры измеряемой и окружающей сред.

Закрепление кристаллов полупроводниковых приборов и микросхем на кристаллодержателях и теплоотводах осуществляется в большинстве случаев эвтектическими сплавами [7, 8]. Эта технология была использована и при сборке МЭД [9]. В частности, при соединении кремния с кремнием использовалась прокладка толщиной 25 мкм из эвтектического сплава Au (97,1 %) + Sn (2,85 %). Режимы пайки: 280 °С, среда — вакуум, время с учетом охлаждения — 4 ч.

При присоединении кремниевого чувствительного элемента к позолоченному кристаллодержателю используется прокладка из эвтектики Au (97,1 %) + кремний (2,85 %), температура пайки 360 °С.

Для пайки кристаллов к никельсодержащим корпусам на кремний напыляется слой Ni и используются прокладки из сплавов Pb—In—Ag или Pb—Sn.

Общими недостатками микроузлов, соединенных с помощью эвтектических сплавов, является наличие значительных механических напряжений в зоне соединения, которые, релаксируя во времени и при изменении температуры, приводят к дрейфу нуля и чувствительности МЭД. И если для микросхем, закрепляемых указанным методом, влияние механических напряжений незначительно, то для полупроводниковых чувствительных элементов данный фактор является определяющим, так как существенным образом влияет на стабильность метрологических характеристик МЭД. Поэтому пайка получила малое распространение в техноло-

гии изготовления МЭД, несмотря на то, что данный процесс достаточно простой и не требует сложного технологического оборудования.

### Соединение с помощью стеклоприпоев

Подбором стекол и стеклокомпозиций, а также специальной обработкой соединяемой поверхности кремния добиваются смачивания обработанной поверхности расплавленным стеклом. В качестве стекол используются легкоплавкие стекла типа ФСС (фосфоросиликатное стекло) и БСС (боросиликатное стекло), формируемые в виде пленки толщиной несколько микрометров на кремнии. Основным положительным свойством указанных стекол является их согласованность с кремнием по ТКЛР и их сравнительно низкая температура плавления, составляющая от 688 до 763 К (в зависимости от содержания в стекле фосфора или бора). Чаще всего примесные стекла формируются путем насыщения оксидной пленки ( $\text{SiO}_2$ ), сформированной на кремнии при высокотемпературной обработке в парах диффузанта (бора или фосфора) и в присутствии кислорода.

**Пример.** Пластины кремния окислялись в стандартном режиме (во влажном и сухом кислороде при температуре 1173 К), в результате чего на поверхности пластины формировалась пленка оксида толщиной 1–2 мкм (в зависимости от времени окисления). Затем пластины обрабатывались в парах  $\text{POCl}_3 + \text{O}_2$  при 1173 К, в результате чего формировался слой ФСС с содержанием оксида фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) около 10 %. Пластины накладывались друг на друга сторонами со слоем ФСС, поджимались кварцевым грузом, после чего помещались в диффузионную печь, где выдерживались при температуре 1273 К в течение 30 мин, а затем охлаждались вместе с печью. В результате этого были получены прочные структуры типа КНК.

Аналогичным образом были получены (по несколько иным температурным и временным режимам) структуры КНК, соединенные через слой БСС.

Изготовление структур КНК методом спаивания через примесные стекла не получило распространения в связи со значительной энергоемкостью процесса и технологическими трудностями сращивания пластин большого диаметра (60 мм и выше) из-за их коробления в процессе нагрева. Большее применение в МЭД нашли стеклоспаи на основе порошковых стекол или ситаллоцементов, для которых температура соединения гораздо ниже, чем у примесно-силикатных стекол. Температура спаивания у них варьируется в диапазоне 593–923 К в зависимости от состава стекол. Усилие, прикладываемое к соединяемым деталям, невелико и составляет от 7 до 700 кПа в зависимости от соединяемых площадей. Для удобства нанесения стекол применяется электрофорез; кроме того, используется метод нанесения на центрифуге мел-

кодисперсного стеклопорошка на основе водного или спиртового раствора. Соединяемые материалы: Si-стекло, Si-керамика, Si-металл. Стеклоспай на основе аморфных и кристаллических порошковых стекол обеспечивает герметичное соединение, в том числе и на участках кристаллов, имеющих металлические проводящие шины, несмотря на непланирный характер рельефа поверхность—шина (наличие ступеньки на границе кремний—металлическая контактная шина).

Стеклоспаи на основе стеклоцементов нашли применение при сборке электровакуумных приборов и, в частности, при изготовлении цветных кинескопов. Ситаллоцементом крепятся такие его ответственные детали, как маска, элементы электронной пушки. Использование ситаллоцемента объясняется сравнительно низкой температурой соединения и практически отсутствием остаточных механических напряжений в стеклоспае. При сборке МЭД, в частности датчиков давления, был разработан и успешно внедрен технологический процесс соединения кремниевого чувствительного элемента (кристалла) с коваровым корпусом с помощью ситаллоцемента. Как показали испытания, данный техпроцесс обеспечивает требуемые герметичность, прочность и надежность. Использовался ситаллоцемент марки СЦН 52-1 (СУО. 127.024 ТУ), выпускаемый Московским электроламповым заводом (МЭЛЗ). Согласно разработанной технологии после очистки и обезжиривания мест соединения ситаллоцемент наносился на поверхности соединяемого кремниевого кристалла и металлического корпуса. Затем узлы выдерживались на воздухе для удаления растворителя-спирта, после чего кристалл накладывался на корпус, сборки помещались в печь, где по соответствующей программе нагревались до температуры плавления ситаллоцемента, выдерживались в целях выравнивания температуры в узле, а затем плавно охлаждались вместе с печью. После охлаждения узла (для снятия остаточных механических напряжений в кристалле и корпусе) сборки подвергались термостатированию: 5–7 циклов от +260 до –50 °С. При охлаждении с заданной скоростью соединительного слоя ситаллоцемента от температуры плавления до комнатной температуры ситаллоцемент кристаллизуется и термостойкость узла повышается.

Как показал опыт производства МЭД, использование ситаллоцементных спаев в конструкциях микромеханических узлов и чувствительных элементов является наиболее оптимальным при мелкосерийном характере производства, так как указанная технологическая операция практически не поддается автоматизации. Кроме того, с точки зрения обеспечения временной стабильности харак-

теристик спая, закрепление ситаллоцементом целесообразно проводить для кристаллов, имеющих сравнительно большую толщину. Это объясняется тем, что в тонких кристаллах наводятся большие механические напряжения из-за разницы в ТКЛР металла, ситаллоцемента и кремния, кроме того, они изменяются в рабочем диапазоне температур. Указанная разница в ТКЛР незначительна для кристаллов толщиной 300 мкм и более, но уже проявляется (как показали эксперименты) для толщин порядка 150 мкм и менее. У тонких кристаллов при соединении ситаллоцементом наблюдались повышенные значения нулевого уровня выходного сигнала, а также его явный температурный и временной дрейфы. У некоторых чувствительных элементов происходил выхлоп тонкой упругой мембраны, а при двукратной механической перегрузке — разрушение ее. Для сравнения, у аналогичных тонких кристаллов, соединенных электроадгезионным методом, разрушение упругой части чувствительного элемента наступало только при 12—15-кратных перегрузках. Данный факт подтверждает наличие значительных остаточных напряжений в зоне соединения, которые практически не снимаются термообработкой.

#### Электростатическое соединение материалов и элементов МЭД

Стремление смягчить технологические режимы соединения, сделать технологию более управляемой и совместимой с групповыми процессами микроэлектроники и, не в последнюю очередь, обеспечить соединение миниатюрных деталей без их деградации и разрушения привело к созданию нового направления в области создания неразъемных соединений разнородных материалов — электростатического соединения (ЭСС). Синонимами ЭСС, широко распространенными в научно-технической и патентной литературе, являются: электроадгезионное соединение, анодная сварка, электродиффузионная сварка.

Технология ЭСС основывается на ранее достигнутых результатах, полученных в технологии ДСВ. Но механизм соединения в ЭСС несколько иной, чем в ДСВ, так как в ЭСС активация диффузионных процессов достигается не за счет давления и температуры (как в ДСВ), а за счет приложения к соединяемым деталям высокого электрического напряжения. При этом возникают временные обратные связи, приводящие в итоге к образованию неразъемного соединения.

Следует отметить, что первая работа по практическому применению ЭСС была опубликована в 1970 г. в США Д. Л. Померанцем [10], который предложил способ соединения изоляторов из не-

органических материалов с аналогичными изоляторами с помощью предварительного их нагрева до температуры, меньшей температуры размягчения соединяемых материалов, и приложения к ним постоянного высокого электрического напряжения.

Конструктивно-технологические особенности ЭСС, а также необходимость учета многочисленных неявных параметров (внутренние механические напряжения, встроенный заряд, толщина переходной зоны, степень физического контакта и пр.), которые практически невозможно измерить, но тем не менее оказывающие значительное влияние на качество ЭСС, могут быть поняты и использованы на практике только при проведении большого объема научных и экспериментальных работ. Кроме того, для проведения ЭСС в контролируемых технологических средах (вакуум, избыточное давление инертных газов) необходимо сложное и дорогостоящее технологическое оборудование.

В процессе проведения многочисленных НИР и ОКР конструкторского и технологического направления по созданию датчиков нового поколения были внедрены новые технологические процессы и оборудование ЭСС кремния со стеклами и металлами. Созданы базовые технологические процессы и операции, микромеханические узлы и конструкции МЭД, в которых использовано ЭСС [11, 12].

Как правило, технология изготовления сложных микромеханических узлов МЭД, содержащих металлические, полупроводниковые, стеклянные и керамические детали, характеризуется многоэтапностью и разветвленностью технологического процесса, в котором ЭСС используется многократно. В качестве примера таких сложных разработанных технологических процессов на рис. 1 и 2 (см. третью сторону обложки) приведены схемы сборки чувствительных элементов МЭД линейных ускорений (рис. 1), акустических и быстропеременных давлений (рис. 2). В указанных технологических процессах ЭСС микроузлов со структурой кремний—стекло—кремний может проводиться как одновременно, при использовании двух источников высокого напряжения (или одного двухполярного со средней точкой), так и в два этапа с переполюсовкой напряжения.

В зависимости от конструктивных особенностей микроузла МЭД разрабатывается своя технология ЭСС. Так, например, при изготовлении чувствительного элемента, содержащего упругий элемент из КНС, соединенным через стекло с коваровым корпусом, была разработана оригинальная технология [11], суть которой состоит в следующем.

На пластины из КНС на вакуумной установке типа УРМ или УВН термическим методом наносят

пленку алюминия толщиной 0,8—2,0 мкм. Далее формируют фоторезистивную маску и проводят последовательное травление слоев Al в растворе HCl и кремния в растворе KOH. В результате на упругом элементе формируются тензорезисторы, контактные площадки и проводники. После этого пластины алмазным кругом на установке скрайбирования разрезают на отдельные чувствительные элементы.

Отдельно изготавливают металlostеклянные узлы путем приплавления слоя стекла, например С48-1 или С52-1, к окисленному корпусу из кобальта 29НК с последующей шлифовкой и полировкой поверхности слоя стекла до 12—13 класса чистоты. После очистки стеклоузлы помещают в реактор установки ионного легирования типа "Везувий-3". Режимы обработки: 100 кэВ, сила тока пучка 1 мкА, время обработки 10—20 мин. Металлический корпус со стеклом, обработанным ионами, устанавливают на чувствительные элементы, совмещают слои стекла и алюминия между собой, нагревают сборку до 450 °С, после чего подают напряжение 900 В в течение 10 мин. Нагрев осуществляют в контролируемой среде — вакууме или инертном газе (азоте). После соединения узлы охлаждают и используют для дальнейшей сборки приборов или датчиков.

Благодаря наличию пленки диффузионно-активного металла, наносимой на полупроводниковую пленку, и предварительной очистке стекла ионами аргона, достигаются следующие качественные показатели:

- уменьшаются внутренние напряжения в зоне соединения корпуса с сапфиром;
- активируется диффузионная способность поверхности стекла.

Первое объясняется тем, что атомы алюминиевой пленки, имеющие большое сродство к сапфиру ( $Al_2O_3$ ), не приводят к возникновению напряжений в кристаллической решетке сапфира, а это в свою очередь обуславливает стабильность временных характеристик соединения и всего датчика во времени.

Второе же обусловлено тем, что при бомбардировке ионами аргона происходит очистка поверхности от загрязнений и образуются свободные атомные и молекулярные связи, значительно повышающие активность поверхности.

Внедрение ЭСС позволило изготовить и внедрить малогабаритные конструктивно и функционально законченные измерительные модули, в том числе и герметичные, которые используются для микроэлектронных датчиков, предназначенных для испытания изделий ракетно-космической техники [13].

Одним из условий формирования надежного, стабильного по величине и во времени электроадгезионного соединения является, как отмечалось ранее, отсутствие загрязнений, окисления контактирующих поверхностей и возможность управления процессом соединения. Все эти возможности можно реализовать только при проведении ЭСС в контролируемой атмосфере, например, в вакууме или в среде инертных газов. В частности, проведение ЭСС в вакууме позволяет:

- снизить температуру нагрева узла;
- улучшить степень очистки и активации поверхностей и, тем самым, повысить адгезионные свойства поверхностей;
- обеспечить возможность предварительной термополевой обработки соединяемых материалов;
- повысить герметичность соединения;
- обеспечить одновременное вакуумирование измерительных и опорных объемов в МЭД.

Последняя возможность позволяет, с одной стороны, изготавливать чувствительные элементы и измерительные модули МЭД абсолютных давлений, а с другой стороны, обеспечить защиту сенсорных элементов и систем МЭД от вредного действия реагентов воздушной среды (паров воды, масла и других загрязнителей).

#### Список литературы

1. Казаков Н. Ф. Диффузионная сварка материалов М.: Машиностроение, 1976. 312 с.
2. Диффузионная сварка материалов: Справочник / Под ред. Н. Ф. Казакова М.: Машиностроение, 1981. 271 с.
3. Бачин В. А. Диффузионная сварка стекла и керамики с металлами. М.: Машиностроение, 1986. 182 с.
4. Метелкин И. И. Сварка керамики с металлами. М.: Металлургия, 1977. 159 с.
5. Пайка сапфировых мембран с высокопрочными сплавами титана /З. В. Никифоров., С. Г. Румянцев., С. Л. Киселевский и др. // Сварочное производство. 1974. № 3.
6. Кузин А. Ю., Мальцев П. П. Датчики теплотехнических и механических величин: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1996. 128 с.
7. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств. Справочник. М.: Радио и связь, 1991.
8. Полякова А. А. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979.
9. Патент Японии № 57026431 кл. H01 429/84 публ. 1982 // Способ изготовления полупроводников.
10. Патент США № 3506424 кл. C23 B29/04 публ. 1970 // Соединение изоляторов с изоляторами.
11. Михайлов П. Г., Косоголов В. М. // Способ соединения сапфира с металлом. Авт. свид. СССР № 1719375 кл. C04B 37/00 публ. 1992.
12. Михайлов П. Г., Козин С. А. // Тензометрический преобразователь и способ его изготовления. Авт. свид. СССР № 1431470 кл. G01L 1/04 публ. 1986.
13. Михайлов П. Г., Бутов В. И., Забродина С. В. Пьезодатчики быстропеременных, импульсных и акустических давлений // Радиотехника. 1995. № 10. С. 36—38.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 541.64:532.73:546.264-31

**М. О. Галлямов**, канд. физ.-мат. наук,  
**И. В. Яминский**, д-р физ.-мат. наук,  
**А. Р. Хохлов**, академик РАН,  
Физический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова  
**Р. А. Винокур**, канд. физ.-мат. наук,  
**Л. Н. Никитин**, канд. хим. наук,  
**Э. Е. Саид-Галиев**, канд. хим. наук  
Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН  
**К. Шаумбург**, д-р, проф. CISMU  
Университет г. Копенгагена, Дания

## ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ И ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Часть 2. Результаты исследования АСМ\*

*Показано, что удобными модельными системами для изучения взаимодействия макромолекулы и растворителя являются полимерные растворы в сверхкритической двуокиси углерода. Контролируемое ухудшение качества растворителя использовано для осаждения на поверхность твердых подложек как индивидуальных компактизованных макромолекул, так и тонкопленочных покрытий из сополимера Teflon AF 2400. Морфология этих образований исследована методами сканирующей зондовой микроскопии.*

### Введение

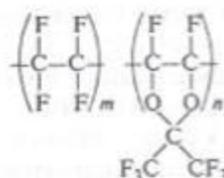
Настоящая работа посвящена исследованию методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии структур, формируемых при осаждении полимерных молекул на подложку из растворов в сверхкритической (ск) двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  (см. часть 1 статьи в № 1, 2003 г.). В качестве полимерного материала выбран сополимер Teflon AF 2400 (DuPont). Сополимеры Teflon AF являются оптически прозрачными в широком спектральном диапазоне (от ИК до УФ) материалами, с низкими значениями коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости (вплоть до гига-

герцового диапазона), химически устойчивыми по отношению к большинству растворителей и агрессивных сред (ограниченно растворимы в некоторых перфторированных растворителях) и обладающими высокой термической стабильностью (рабочая температура до 300 °C). Благодаря уникальным оптическим свойствам и высокой стабильности тонкие покрытия из полимеров класса Teflon AF могут найти широкое применение в оптике и оптоэлектронике (защитные, антиотражательные и другие покрытия линз, волоконно-оптических кабелей, оптоэлектронных приборов), в электронике (диэлектрические, защитные покрытия), в биологии и медицине (для улучшения биосовместимости датчиков приборов оптической диагностики) и т. д.

Термодинамическая область растворимости сополимеров класса Teflon AF легко может быть достигнута в лабораторных условиях при работе с сверхкритической  $\text{CO}_2$  [1, 2]. Фирма-производитель (DuPont) позиционирует данные полимеры как подходящие материалы для формирования однородных ультратонких покрытий. Тот факт, что они химически устойчивы к большинству растворителей и агрессивных сред, но в то же время растворяются в сверхкритической двуокиси углерода, делает этот класс полимеров особенно уникальным и перспективным в плане использования в сверхкритических технологиях.

### Экспериментальная часть

В работе использовался сополимер Teflon AF 2400 (DuPont, США),  $M_n \approx 10^5$ , плотностью  $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$ ,  $T_g = 250 \text{ °C}$ . Химическая формула звена:



Работали с  $\text{CO}_2$  высокой степени чистоты (> 99,997 %, ГОСТ 8050-85,  $\text{O}_2 \approx 0,0002 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \approx 0,001 \%$ ).

В качестве подложек для нанесения полимерных молекул были выбраны слюда (мусковит) и высокоориентированный пиролитический графит (пирографит). Оба материала позволяют межслойным расщеплением формировать атомарно гладкие участки (с шероховатостью на ангстремном

\* Часть 1 см. "Микросистемная техника", № 1, 2003.

уровне). При этом слюда и пирографит существенно различаются по своим физико-химическим свойствам. Во всех случаях непосредственно перед началом экспозиции готовили свежий скол подложки, на который и наносили полимерные молекулы.

Экспозицию и нанесение проводили на экспериментальной установке, подробно описанной в [3]. Система включает ручной плунжерный генератор давления, позволяющий создавать давление до 50 МПа. Генератор соединен с камерой высокого давления, в которой осуществляется экспозиция образцов. Кювета рассчитана на давление до 80 МПа, стенки выполнены из коррозионно-стойкой стали, объем ~ 10 мл (цилиндрическая камера  $\varnothing 20 \times 35$  мм). Система снабжена механическими манометрами для контроля давления в реакционной камере. Термостатирование кюветы в процессе экспозиции осуществляли либо в жидкостном ультратермостате, либо с помощью специально разработанной системы термостабилизации, управляемой компьютером. Массу полимерной навески (обычно 0,5–1 мг) для приготовления растворов в сверхкритической  $\text{CO}_2$  определяли на весах Ohaus AP250D (Ohaus Corp., США), которые характеризуются воспроизводимостью до  $2 \cdot 10^{-5}$  г.

Процесс нанесения осуществляли следующим образом. На дно реакционной кюветы помещали навеску полимера, выше на сеточном держателе устанавливали подложку, подлежащую экспозиции. Кювету с помещенными в нее полимерной навеской и подложкой продували двуокисью углерода для удаления следов воздуха и воды (пленка  $\text{CO}_2$  могла адсорбироваться в естественной атмосфере на гидрофильную слюду), герметизировали и создавали необходимое давление  $\text{CO}_2$  (что определяло при фиксированной температуре плотность среды). Затем повышали до необходимого значения температуру кюветы (что приводило и к увеличению давления). Первичную стабилизацию полимерного раствора осуществляли в течение нескольких часов, после чего начинали осаждение полимера на подложку. Для этого снижали температуру в камере (снижение температуры вызывало и снижение давления), что приводило к ухудшению качества растворителя и конденсации полимерных молекул на поверхности подложки. После завершения процесса осаждения кювету декомпрессировали, подложку с нанесенными полимерными молекулами извлекали и исследовали ее морфологию методом атомно-силовой микроскопии.

Исследования АСМ проводили в режимах контакта или прерывистого контакта в воздушной атмосфере или в жидкости (этанол) на зондовом микроскопе "Nanoscope-IIIa" (Digital Instruments, США). Зондовый микроскоп был оснащен "D"-сканером (динамический диапазон  $15 \times 15 \times 4$  мкм<sup>3</sup>), прокалиброванным с использованием калибровочной решетки от фирмы-производителя. АСМ-изо-

бражения были записаны с плотностью записи информации  $512 \times 512$  точек при частотах строчной развертки сканирования от 1 до 5 Гц. При исследованиях в жидкой среде и в режиме контакта на воздухе использовали коммерческие кантилеверы NP-S (жесткость 0,32 Н/м, Nanoprobe, Digital Instruments, США) из нитрида кремния. При исследованиях в режиме прерывистого контакта на воздухе использовали коммерческие кремниевые кантилеверы TESP (резонансная частота 200–400 кГц, Nanoprobe, Digital Instruments, США). Для построения изображений АСМ применяли программу обработки изображений "Femtoscan Online" (Центр перспективных технологий, Россия).

Расчеты изменения давления сверхкритической среды в кювете при изменении температуры в процессе экспозиции проводили с помощью программы "NIST Thermophysical Properties of Pure Fluids" (National Institute of Standard and Technology, США).

## Результаты и их обсуждение

Типичная область растворимости сополимеров класса Teflon AF, согласно результатам работы [2], лежит в области  $T > 65$  °C,  $P > 50$  МПа. Эти данные получены для сополимера, в котором отношение числа мономеров тетрафторэтилена и диоксол-группы (бис-3-фторметил перфтор-диоксол) составляет 35:65 соответственно. В нашем случае для сополимера Teflon AF 2400 это соотношение составляет 10:90, что позволяет ожидать существенно лучшей растворимости (и иных границ области растворимости), поскольку согласно [2], именно взаимодействие диоксол-группы с  $\text{CO}_2$  определяет растворимость данного класса фторсодержащих сополимеров.

Вывести полимерный раствор в сверхкритической  $\text{CO}_2$  из области растворимости можно различными способами, например: 1) снижая температуру герметически закрытой кюветы; 2) снижая давление посредством выпуска  $\text{CO}_2$  из кюветы.

Снижение температуры при неизменном объеме (герметически закрывая кювету) является изохорным процессом, который сопровождается также и снижением давления (эти изменения мы рассчитывали с помощью программы NIST). В данном случае динамика процесса выхода системы из области растворимости легко контролируема и управляема.

При снижении давления выпуском  $\text{CO}_2$  расширяющийся газ совершает работу, что приводит к дополнительному охлаждению кюветы. Динамика изменения температуры определяется балансом процессов охлаждения и теплообмена с окружающей средой и трудно контролируема при быстрой декомпрессии. Однако подобный способ вывода системы из области растворимости также может быть

полезен, поскольку выпускаемая двуокись углерода уносит с собой неиспользованный сополимер.

На рис. 1 и 2 (см. вторую сторону обложки) приведены типичные АСМ изображения сополимерных тонкопленочных покрытий, осажденных из сверхкритической  $\text{CO}_2$  на пирографитовую подложку. Этап первичного растворения сополимера и стабилизации раствора проводили в течение нескольких часов при термодинамических параметрах сверхкритической  $\text{CO}_2$ , соответствующих области растворимости. Процедуру осаждения осуществляли медленным понижением температуры закрытой кюветы и завершали декомпрессией кюветы, в процессе которой неосажденный материал удалялся, увлекаемая выходящим из кюветы потоком  $\text{CO}_2$ .

Рис. 1 и 2 демонстрируют, что используемая методика действительно позволяет формировать на поверхности подложки ультратонкие полимерные покрытия, характеризующиеся высокой степенью однородности. Поверхность покрытия достаточно гладкая (с шероховатостью 0,4–0,6 нм), что позволяет сделать вывод о плотной упаковке молекул пленкообразующего материала. Однородность структуры существенно выше, чем у покрытий, приготавливаемых другими методами формирования пленок (описанными в части 1 данной статьи, см. № 1, 2003 г.), особенно, если формирование пленки включает процедуру высушивания жидкого растворителя. Кроме того, сформированные покрытия являются ультратонкими, нанометровой толщины. Все это сближает их по качеству с пленками, приготавливаемыми методом Ленгмюра–Блоджетт (толщиной в несколько монослоев), однако последние часто оказываются нестабильными и склонными к переорганизации с течением времени [4, 5]. В то же время сформированные нами покрытия сохраняют свою структуру не только на воздухе, но и в жидкой среде (этанол) (см. рис. 2, б).

На изображениях пленки рис. 1 видно, что приготовленное покрытие имеет ламеллярную структуру, причем угол взаимной ориентации поверхностных структур равен приблизительно  $30^\circ$  или  $60^\circ$ . Покрытие, изображенное на рис. 2, а, характеризуется ярко выраженной доменной структурой: наблюдается сосуществование двух типов доменов (отличающихся поверхностной морфологией) с четкими границами. Формирование доменов и ламелей в тонкопленочном покрытии из аморфного сополимера может быть объяснено влиянием подложки. В то же время, в структуре приготовленного в сходных условиях покрытия, изображенного на рис. 2, б, ламелей и доменов не наблюдается, поэтому вопрос о механизме их формирования требует дополнительного исследования.

На рис. 1 и рис. 2, б в структуре пленки наблюдаются единичные дефекты (доступна поверхность подложки), что позволяет измерять толщину покрытия. Оказалось, что при различных условиях

экспозиции толщина формируемых по данной методике тонкопленочных покрытий на поверхности пирографита составляет 4–8 нм. При этом избыток материала не приводит к увеличению толщины покрытия, а расходуется на образование агрегатов (см. рис. 1 и рис. 2, а).

Размер компактной глобулы, образованной одной молекулой сополимера Teflon AF 2400, можно оценить по формуле

$$D = (6m/\pi\rho)^{1/3},$$

где  $m$  — масса молекулы;  $\rho$  — плотность материала. Воспользовавшись оценкой для массы молекулы  $m \cong M_n/N_A$ , получаем приблизительную оценку для диаметра компактной глобулы  $D \cong 6$  нм.

Экспериментально определенное методом АСМ значение толщины пленки примерно совпадает со средним размером компактной глобулы. Однако полученных данных еще недостаточно, чтобы сделать вывод о том, что результатом используемой методики осаждения полимерного материала на поверхности пирографитовой подложки является формирование однородного тонкопленочного покрытия из компактизованных молекул толщиной в один монослой. Это предположение требует проверки другими методами.

Сформированное ультратонкое покрытие является стабильным во времени и достаточно устойчивым к механическому воздействию зонда при сканировании. Добиться частичного разрушения покрытия удастся лишь повысив локальное силовое воздействие зонда до значений, превышающих 10 нН, что соответствует значительным контактным давлениям (50...1000 МПа) [6].

На рис. 2, б приведено изображение поверхности пленки, полученное в жидкостной ячейке АСМ. Исследование поверхности материалов в жидкой среде (когда и зонд, и образец находятся в жидкости) позволяет существенно ослабить негативное воздействие сил притяжения между зондом и образцом, уменьшить тем самым размеры контактной площадки зонда и образца, и увеличить за счет этого достижимое пространственное разрешение [6].

При использовании этанола в качестве среды исследования в режиме прерывистого контакта удавалось достичь лучшего пространственного разрешения, чем при использовании воды и водных солевых растворов. Это может объясняться либо оптимальной динамикой силового взаимодействия зонда и образца в первом случае, либо тем, что в спиртовых средах более эффективно удаляются возможные загрязнения с поверхности пленки. Структура сформированного покрытия оставалась стабильной и неизменной в спиртовой среде, очевидно в силу высокой устойчивости сополимера Teflon AF 2400 к действию растворителей, сохранялась и устойчивость к механическому воздействию зонда, что и следовало ожидать.

При использовании в качестве подложки слюды сформированное тонкопленочное полимерное покрытие характеризовалось иной морфологией. Избыток полимерного материала в этом случае приводил к увеличению толщины осаждаемого покрытия, однако процесс формирования пленки сопровождался структурной переорганизацией полимерных молекул на подложке. На рис. 3, а (см. вторую сторону обложки) визуализирована морфология покрытия, являющаяся результатом подобной переорганизации. Видно, что сформированная пленка не является однородной по толщине (как при использовании пирографитовой подложки), а имеет ювенильную структуру, причем средняя высота над поверхностью подложки, согласно измерениям АСМ, лежит в диапазоне от 20 до 60 нм, а средняя шероховатость составляет 10...15 нм.

В более мягких условиях экспозиции, при меньшей растворимости полимера в сверхкритической  $\text{CO}_2$ , на поверхности слюды удается сформировать более однородные пленки из осажденных молекул сополимера (рис. 3, б, см. вторую сторону обложки). Согласно АСМ анализу этих покрытий их толщина составляет 4...7 нм, а шероховатость — 2 нм. Из приведенного изображения (рис. 3, б) видно, что сформированное покрытие не является плотно упакованным, это позволяет видеть индивидуальные частицы, формирующие пленку.

Для регулирования концентрации полимерного раствора с целью уменьшения поверхностной концентрации осажденных молекул на подложке более удобно не уменьшать массу полимерной навески, а либо сокращать время первоначальной экспозиции, либо проводить ее в условиях, соответствующих меньшей растворяющей способности сверхкритической среды.

На рис. 4 (см. вторую сторону обложки) приведены изображения отдельных полимерных молекул, осажденных на слюду. Видно, что на подложке присутствуют два типа структур. Более высокие объекты характеризуются высотой 2,5...5 нм и являются, по-видимому, либо полностью компактизованными индивидуальными глобулами, либо компактизованными участками отдельных полимерных молекул. Наряду с этим на подложке осажжены объекты с меньшей высотой (0,5...1 нм), являющиеся по всей видимости частично компактизованными индивидуальными полимерными молекулами. Морфология этих структур особенно хорошо различима на рис. 4, б, где приведено соответствующее топографическое изображение рис. 4, а фазовое изображение режима прерывистого контакта, в котором контраст обусловлен различием вязкоупругих свойств подложки и адсорбированного объекта, что позволило достичь лучшей визуализации молекул в сравнении с топографическим изображением.

## Заключение

Таким образом, мы применили методику нанесения на поверхность подложки тонкопленочных покрытий и отдельных молекул сополимера Teflon AF 2400 из растворов в сверхкритической двуокиси углерода и исследовали осажденные структуры методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что тонкопленочное полимерное покрытие, осажденное на подложку из пирографита, характеризуется высокой однородностью, низкой шероховатостью, значительной механической устойчивостью к воздействию зонда и стабильностью, в том числе в жидких средах. При этом покрытие является ультратонким — толщина составляет около 6 нм, что близко к значению толщины одного монослоя плотноупакованных компактных глобул. Пленки, сформированные тем же методом на подложке из слюды, оказались менее однородными и имели тенденцию к переорганизации. Удалось визуализировать отдельные полимерные молекулы как полностью, так и частично компактизованные. Подобные исследования могут дать существенный вклад в понимание механизмов компактизации макромолекул в условиях сверхкритических растворов, что является предметом интенсивных теоретических разработок в последнее время при фактически полном отсутствии экспериментальных результатов.

*Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 01-03-32766а), а также Датской исследовательской программе Thor "Fusota" за финансовую поддержку.*

## Список литературы

1. Rindfleisch F., DiNoia T. P., McHugh M. A. Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical  $\text{CO}_2$  // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 15581—15587.
2. Conway S. E., Kirby C. F., McHugh M. A. Polymer Adsorption From Supercritical Fluids // *Proc. 5th Int. Symp. on Supercritical Fluids.* Atlanta. 2000.
3. Nikitin L. R., Said-Galiyev E. E., Vinokur R. A. et al. Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules.* 2002. V. 35. N 3. P. 934—940.
4. Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Gallyamov M. O. et al. // Composite Langmuir—Blodgett Films of Behenic Acid and CdTe Nanoparticles: The Structure and Reorganization on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A.* 2002. V. 202. N 2—3. P. 233—241.
5. Zhavnerko G. K., Zhavnerko K. A., Agabekov V. E. et al. Reorganization of Langmuir Monolayers on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A.* 2002. V. 198—200. P. 231—238.
6. Галлямов М. О., Яминский И. В. Количественные методики восстановления истинных топографических свойств объектов по измеренным АСМ-изображениям // *Поверхность.* 2000. № 7. С. 58—66.

# МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 541.64:536.7:547.32

К. А. Верховская, д-р физ.-мат. наук,  
Г. М. Виздик,  
Н. И. Кузнецова, канд. физ.-мат. наук,  
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
РАН

## СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

*Исследованы диэлектрические свойства, фазовые переходы и процессы переключения в мультислойных сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра—Блоджетт, полученных на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) разного состава (75/25; 70/30; 60/40; 55/45). Все исследованные пленки толщиной 5,0...15,0 нм обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Изучена генерация второй гармоники (ГВГ) в сополимере П(ВДФ/ТрФЭ), допированном полярными молекулами красителя. Отмечены особенности ГВГ, связанные с сегнетоэлектрическими свойствами полимерной матрицы.*

### Введение

Сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (ПВДФ), сочетающие в себе уникальные свойства сегнетоэлектрических материалов с возможностью получения пленок нужной геометрии, в настоящее время представляют один из наиболее интересных и перспективных классов сегнетоэлектриков. Сначала сегнетоэлектричество было обнаружено в ПВДФ, а позже в его сополимерах с трифторэтиленом (ТрФЭ) и тетрафторэтиленом (ТФЭ). Свойства сегнетоэлектрических полимеров в объеме, т. е. в толстых пленках (~1...10 мкм), приготовленных из раствора методом центрифугирования, были широко исследованы [1, 2].

Чрезвычайно важным было получение в 1995 г. в Институте кристаллографии РАН сверхтонких пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) методом Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) [3]. Проблема является наиболее актуальной как с точки зрения фундаментальной физики конденсированного состояния, так и в прикладной области для создания элементов памяти. Фундаментальным вопросом является вопрос о возможности существования сегнетоэлектричества и сегнетоэлектрических фазовых переходов в одном или нескольких монослоях, т. е. на молекулярном уровне. Эта проблема была в принципе решена в Институте кристаллографии РАН (Фридкиным В. М., Блиновым Л. М., Палто С. П., Юдиным С. Г. и Верховской К. А. совместно с

Дюшармом С. (США)) [3—6]. Было показано, что ленгмюровские пленки П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30, состоящие из 2...10 монослоев, толщиной соответственно 1,0...5,0 нм обнаруживают сегнетоэлектрические свойства и фазовые переходы. Отсутствие критической толщины, при которой сегнетоэлектричество исчезает, позволило впервые говорить о двумерном сегнетоэлектричестве. Для пленок ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (70/30) было продемонстрировано хорошее согласование экспериментальных результатов с теоретическими представлениями в рамках феноменологической теории Ландау [7]. В настоящее время сегнетоэлектрические пленки ЛБ — это интенсивно развивающееся направление исследований. Было проведено исследование диэлектрических свойств и процессов переключения пленок ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) разного состава.

Другим направлением исследований в настоящей работе было изучение нелинейных оптических свойств второго порядка в полимерной системе типа "гость—хозяин", причем молекулы красителя были введены в сегнетоэлектрическую полимерную матрицу. Это явилось продолжением работ по созданию новых материалов с широким спектром свойств путем введения в полимер различных активных добавок [8].

### Сегнетоэлектрические пленки Ленгмюра—Блоджетт, полученные на основе сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом

ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров. Введение ТрФЭ в ПВДФ вызывает кристаллизацию сополимера сразу в  $\beta$ -кристаллическую фазу симметрии  $C_{2v}$ , которая является сегнетоэлектрической. В полимерной цепи сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) —  $(CH_2-CF_2)_n-(CHF-CF_2)_m$  — содержится  $n$  и  $m$  соответствующих мономерных единиц. Специальный интерес представляют сополимеры, содержащие от 50 до 80 мол.% ВДФ, так как в них, в отличие от ПВДФ, фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую наблюдается при температурах ниже температуры плавления полимера  $T = 177^\circ C$ .

Метод Ленгмюра—Блоджетт позволяет реализовать последовательный перенос органических мономолекулярных слоев, формируемых на поверхности воды, на твердые подложки. Таким образом, имеется возможность управлять структурой получаемого мультимолекулярного слоя с точностью до одного монослоя [9]. Исследуемые пленки

П(ВДФ/ТрФЭ) были получены из раствора сополимера в ацетоне с концентрацией 0,01 %. Были использованы стеклянные подложки с предварительно напыленным электродом из алюминия толщиной ~40 нм. Мономолекулярные слои переносились с поверхности воды при комнатной температуре и поверхностном давлении 3 мН/м. Это давление отвечает плотноупакованному монослою толщиной 0,5 нм, когда вероятность локального коллапса мала. Сверху на полимерную пленку напылялся второй алюминиевый электрод.

Структура сегнетоэлектрических пленок ЛБ исследовалась с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [4], а также методами рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции [5]. Пленки обнаруживают высокую кристалличность. Исследования в СТМ с атомным разрешением обнаруживают совершенную структуру пленок с углеродными цепями, расположенными параллельно в плоскости пленки. Расстояние между мономерами, равное ~0,26 нм, показывает хорошее упорядочение вдоль цепей и соответствует структурным данным, полученным ранее для объемных пленок [10].

#### Гетерогенные мультислойные структуры Ленгмюра—Блоджетт

Использование технологии ЛБ позволило целенаправленно осуществлять конструирование мультислойных пленок, состоящих из чередующихся сегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических слоев. Изучаемые пленки состояли из 20 монослоев сополимера П(ВДФ/ТрФЭ), ограниченного с двух сторон 0, 1, 2 или 5 несегнетоэлектрическими монослоями фталоцианина ванадила (PcVO) и алюминиевыми электродами толщиной 40 нм. Две полосы PcVO можно рассматривать как поверхностные (рис. 1).

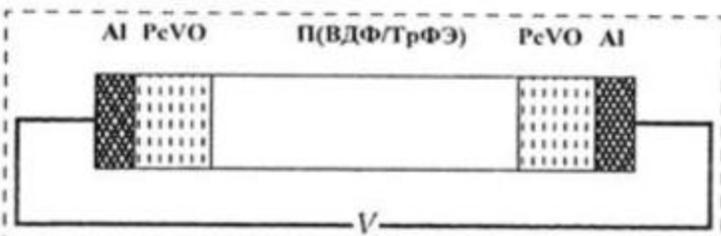


Рис. 1. Пленка ЛБ с алюминиевыми электродами (Al), состоящая из сегнетоэлектрических монослоев сополимера и несегнетоэлектрических монослоев фталоцианина (PcVO)

Было показано, что увеличение числа монослоев PcVO приводило к уменьшению емкости  $C$  образца. Зависимость  $1/C$  от числа монослоев PcVO, приведенная на рис. 2, и экстраполяция  $1/C$  к нулевой толщине PcVO доказывают существование дополнительного диэлектрического слоя, например оксидной пленки Al.

Таким образом, образцы, состоящие из сегнетоэлектрической пленки ЛБ и электродов, нане-

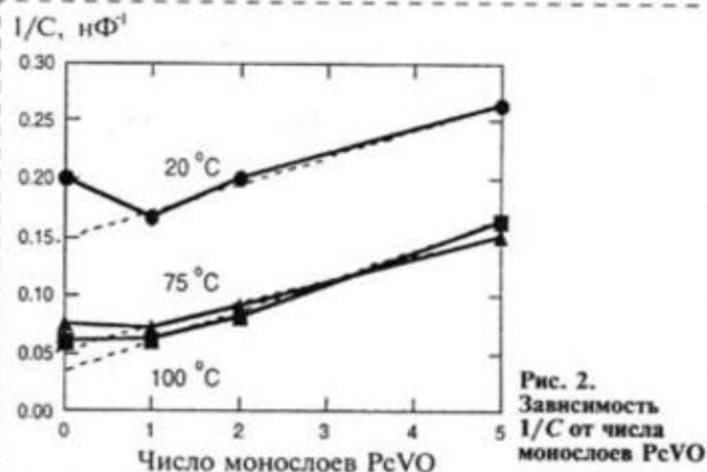


Рис. 2. Зависимость  $1/C$  от числа монослоев PcVO

сенных на поверхности пленки, обладают дополнительной барьерной емкостью на границе раздела полимера и электрода. В общем случае роль паразитной емкости может играть любая сверхтонкая несегнетоэлектрическая пленка на границе раздела между сегнетоэлектриком и электродом, а также аморфная фаза в объеме пленки.

Фталоцианин ванадила является фотопроводником, поэтому освещение в собственной области поглощения PcVO ( $\lambda = 725$  нм) в таких комбинированных пленках влияет на значение переключаемой поляризации вследствие перераспределения приложенного электрического поля между сегнетоэлектрическими и фотопроводящими слоями.

На рис. 3 представлены петли гистерезиса для двух образцов: первый состоит из нескольких узких сегнетоэлектрических полос (три монослоя сополимера), разделенных несегнетоэлектрическими слоями (один монослой PcVO) (см. вставку на рис. 3); второй образец приготовлен из 20 монослоев сегнетоэлектрического сополимера.

Петли гистерезиса наблюдались на частоте 100 Гц с помощью динамического метода Мерца. Как сле-

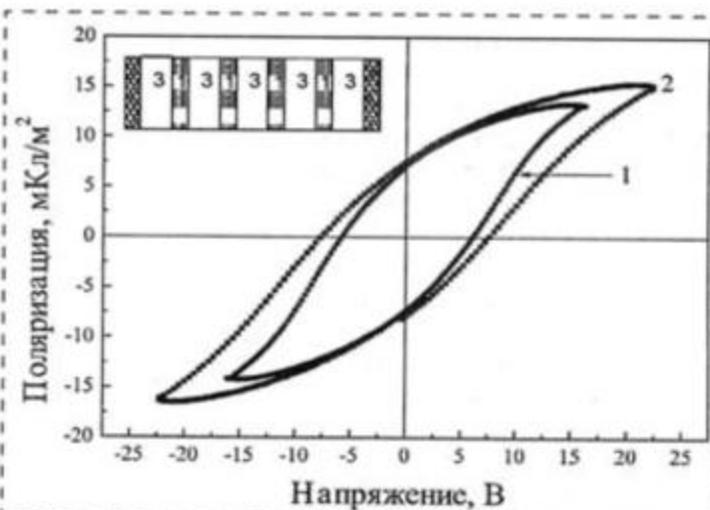


Рис. 3. Петли гистерезиса для образца, состоящего из трех монослоев сополимера, чередующихся с одним монослоем PcVO (1), и для пленки из 20 монослоев сополимера (2)

дует из петель гистерезиса (рис. 3), коэрцитивное поле для первого образца оказывается более низким, чем для второго, так как возможно, что каждые три монослоя сополимера в первом образце переключаются независимо друг от друга.

Возможность изменять структуру слоистых сегнетоэлектрических пленок с точностью до одного монослоя и встраивать пленки ЛБ с разными свойствами (например, фотопроводящие) открывает новые границы для исследования и применения сегнетоэлектрических пленок.

#### Диэлектрические свойства и сегнетоэлектрическое переключение в пленках ЛБ

Как следует из рис. 2, вследствие малой толщины пленок ЛБ стандартная процедура определения значений действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  через емкость образца не годится. В работе [7] предложен метод определения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  пленки ЛБ с учетом паразитной емкости. Измеряемые в эксперименте значения емкости  $C$  следует относить к двум последовательно соединенным электрическим емкостям  $C_1$  и  $C_2$ , относящимся соответственно к сегнетоэлектрической пленке ЛБ и другой паразитной емкости. Несмотря на то, что значение паразитной емкости  $C_2$  не может быть измерено, все же существует корректный метод учета емкости  $C_2$ . Для искомой зависимости  $C_1(T)$  имеет место соотношение:

$$C_1(T) = \left[ \frac{1}{C(T)} - \left( \frac{1}{C(T_x)} - \frac{1}{C_1(T_x)} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $C(T_x)$  и  $C_1(T_x)$  — емкости образца и полимерной пленки при фиксированной температуре. В терминах диэлектрической постоянной соотношение (1) можно записать в виде

$$\epsilon'(T) = \left[ \frac{1}{\epsilon'(T_x)} - \gamma(T, T_x) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где

$$\gamma(T, T_x) = \frac{\epsilon_0 S}{d} \left[ \frac{1}{C(T_x)} - \frac{1}{C(T)} \right], \quad (3)$$

где  $\epsilon_0$ ,  $S$ ,  $d$  — диэлектрическая постоянная вакуума, площадь электродов и толщина полимерной пленки ЛБ соответственно. Входящие в (3) величины можно измерить. Таким образом, для восстановления зависимости  $\epsilon'(T)$  в соответствии с (2) необходимо знание значения диэлектрической постоянной лишь в одной точке  $\epsilon'(T_x)$ . Из (2) легко получить условие допустимого интервала для  $\epsilon'(T_x)$ :

$$\gamma_{\max} \leq \frac{1}{\epsilon'(T_x)} \leq \frac{1}{\epsilon(\infty)} \approx 0,3, \quad (4)$$

где  $\gamma_{\max}$  соответствует максимальному значению  $\gamma$  во всем температурном интервале.

Для того чтобы построить температурные зависимости  $\epsilon'$ , был использован метод восстановления  $\epsilon'$  для всех исследованных пленок ЛБ разного состава. Толщина полимерных пленок составляла 5, 15, 10 нм для сополимера составов 54/45, 60/40, 75/25. На рис. 4 представлены температурные зависимости  $C(T)$  (рис. 4, а), параметра  $\gamma(T)$  (рис. 4, б) и восстановленная зависимость  $\epsilon'(T)$  (рис. 4, в) для сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 60/40.

Восстановленные зависимости  $\epsilon'(T)$  для других составов пленок ЛБ 55/45 и 75/25 представлены на рис. 5. Фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в парафазу ярко выражен и наблюдается температурный гистерезис, соответствующий фазовому переходу первого рода. Значение температурного гистерезиса сильно меняется в зависимости от состава пленки (см. таблицу).

В работе [7] была впервые продемонстрирована применимость феноменологического подхода Ландау для столь тонких пленок, какими являются лентгюровские пленки. Нами проведено сравнение поведения действительной части низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для исследуемых

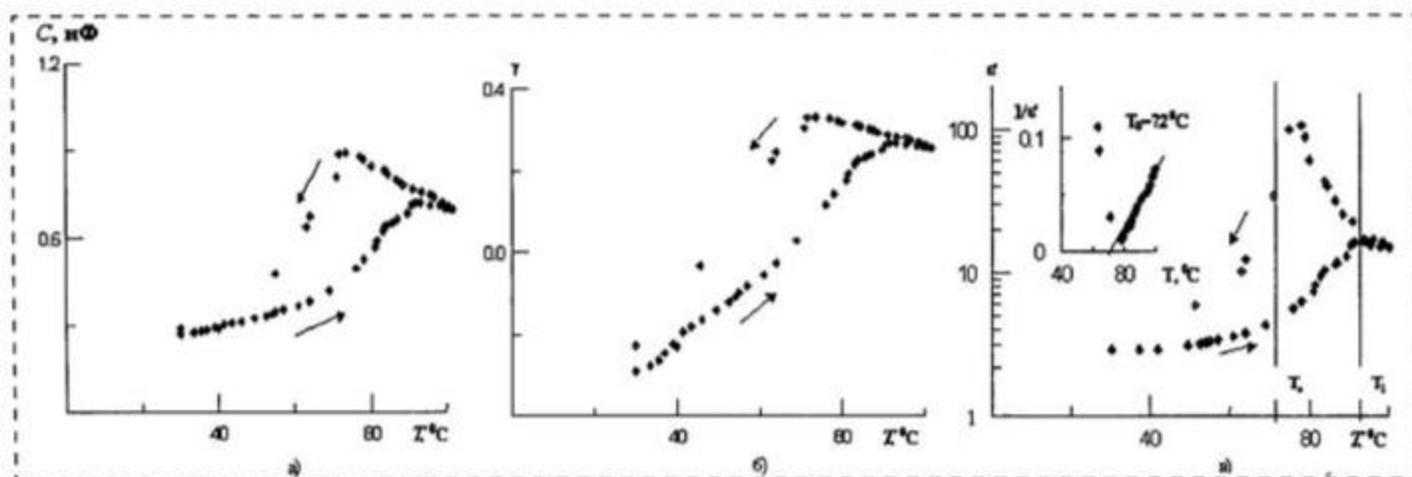


Рис. 4. Температурные зависимости электрической емкости  $C$  (а), параметра  $\gamma$  (б) и диэлектрической проницаемости (в) при нагревании (стрелка вверх) и последующем охлаждении (стрелка вниз) для пленки ЛБ состава 60/40 (на частоте 1 кГц). На вставке показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы

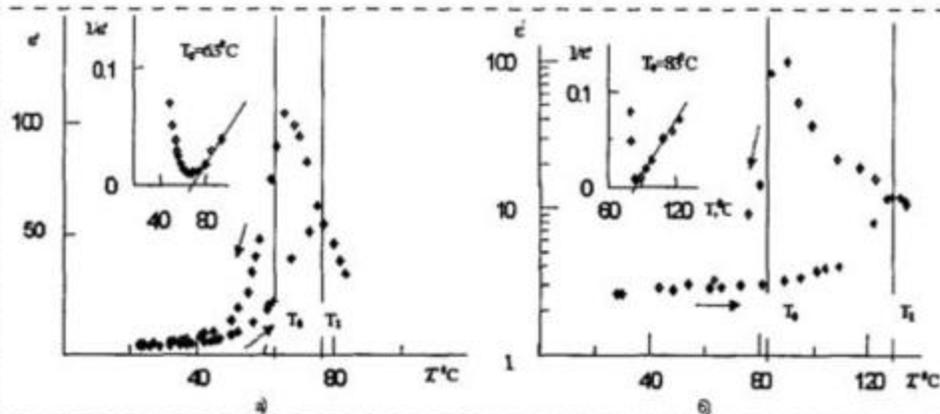


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагревании (стрелка вверх) и последующем охлаждении (стрелка вниз) пленок ЛБ составов 55/45 (а) и 75/25 (б). На вставках показаны температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы

дованных пленок ЛБ с поведением, предсказываемым теорией Ландау—Гинзбурга.

Согласно теории, в окрестности фазового перехода вклад в плотность свободной энергии  $F$  сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией  $P$ , может быть представлен в виде

$$F = \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 - EP, \quad (5)$$

$$A = A_0(T - T_0), \quad (6)$$

где  $A_0$ ,  $B$ ,  $C$  — температурно-независимые коэффициенты Ландау;  $T_0$  — температура Кюри;  $E$  — внешнее электрическое поле. При этом для фазового перехода первого рода  $A > 0$ ,  $B < 0$ ,  $C > 0$ . В параэлектрической фазе температурное поведение  $\epsilon'$  определяется законом Кюри—Вейса:

$$\epsilon'(T) = \frac{1}{\epsilon_0 A_0 (T - T_0)} = \frac{C^*}{T - T_0}, \quad (7)$$

где диэлектрическая постоянная вакуума  $\epsilon' = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $C^*$  — константа Кюри—Вейса.

На вставках к рис. 4 и 5 представлены данные температурных зависимостей обратной диэлектри-

ческой проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы. Как видно, имеет место линейная зависимость, соответствующая выражению (7) и отражающая выполнение закона Кюри—Вейса. Были определены значения коэффициентов Ландау  $A_0$ ,  $B$  и  $C$ , которые приведены в таблице.

Таким образом, можно сделать вывод, что исследованные ленгмюровские пленки П(ВДФ/ТФЭ) разного состава обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. При сравнении с результатами для объемных пленок П(ВДФ/ТФЭ) [11] следует отметить, что фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую для пленок ЛБ происходит при более высоких температурах по сравнению с объемными пленками. Температурный гистерезис  $\Delta T$  при фазовом переходе, наблюдаемый для ленгмюровских пленок П(ВДФ/ТФЭ) (75/25, 60/40, 55/45), составляет 45, 20 и 10 °С соответственно, что типично для фазового перехода первого рода.

С момента обнаружения сегнетоэлектричества все сегнетоэлектрические кристаллы и пленки показывали доменный механизм переключения, который может быть назван несобственным. Это привело, в свою очередь, к малым значениям коэрцитивного поля в сравнении с теоретическими значениями, предсказанными теорией Ландау—Гинзбурга, и к непрерывной зависимости времени переключения от внешнего поля.

Позже было показано, что ультратонкие сегнетоэлектрические пленки ЛБ имеют очень высокое значение коэрцитивного поля, которое приближается к собственному коэрцитивному полю  $P_s/\epsilon\epsilon_0 \approx 1$  ГВ/м и к значению, предсказанному теорией Ландау—Гинзбурга [5]. Эти данные означают, что переключение поляризации в ультратонких пленках ЛБ уже нельзя связывать с зародышеобразованием и движением доменов во внешнем электрическом поле [12]. Нами проведено исследование кинетики переключения поляризации в сверхтонких пленках методом Чиновеса. На рис. 6 приведены зависимости обратного времени переключения (или скорости переключения) от внешнего напряжения для ленгмюровских пленок разной толщины: 10 монослоев (5 нм) и 100 монослоев

Температура  $T_1$ , температурный гистерезис  $\Delta T$ , константа Кюри—Вейса  $C^*$ , температура Кюри  $T_0$ , коэффициенты Ландау  $A_0$ ,  $B$  и  $C$  для пленок ЛБ сополимера П(ВДФ/ТФЭ) разного состава

Параметры	Сополимеры ВДФ/ТрФЭ				
	65/35 [2] пленка объемная	75/25 пленка ЛБ	70/30 пленка ЛБ [7]	60/40 пленка ЛБ	55/45 пленка ЛБ
$T_1, ^\circ\text{C}$	102	131	108	91	75
$\Delta T$	25	45	34	20	10
$C^*, \text{K}$	3200	800	900	560	1000
$T_0, ^\circ\text{C}$	40	83	74	72	63
$A_0, \text{Дж} \cdot \text{мКл}^{-2} \text{K}^{-1} (\times 10^8)$	0,35	1,4	1,4	2	0,7
$B, \text{Дж} \cdot \text{Кл}^{-4} \text{м}^5 (\times 10^{12})$	-1,5	-2	-3,9	-4,8	-0,2
$C, \text{Дж} \cdot \text{Кл}^{-6} \text{м}^9 (\times 10^{14})$	1,9	1,6	7,9	13,8	0,1

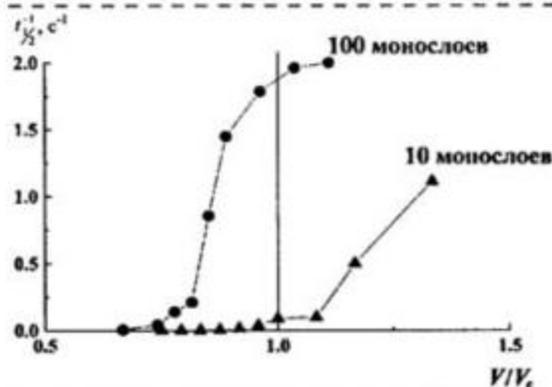


Рис. 6. Полевые зависимости обратного времени переключения поляризации для леггиуровских пленок, состоящих из 10 и 100 монослоев сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30

(50 нм). Видно ярко выраженное замедление переключения в области коэцитивного поля при уменьшении толщины пленки.

### Нелинейные оптические свойства допированных сополимеров П(ВДФ/ТрФЭ)

Допирование полимеров дипольными молекулами красителя с целью создания новых материалов для нелинейной оптики проводилось ранее, и был изучен механизм генерации второй гармоники (ГВГ) [13]. Однако принципиальное отличие заключается в том, что нами в качестве матрицы ("хозяйина") для допирования красителем ("гостем") был выбран сегнетоэлектрический полимер. Основная идея состоит в том, что в заполяризованном сегнетоэлектрике возможно существование значительного статистического локального поля, способствующего стабилизации ориентационных состояний молекул "гостя". Необходимым условием ГВГ является нецентросимметричность среды. Ориентирование введенных в полимер хромофоров с донорно-акцепторными свойствами в объеме полимера достигается приложением к полимерному слою разности потенциалов  $U$ , создающей постоянное ориентирующее поле  $E_0 = U/d$ , где  $d$  — толщина слоя. Электрический вектор поля световой волны лазерного излучения  $E(\omega)$  поляризует хромофор, т. е. вызывает дополнительный внутримолекулярный перенос заряда в донорно-акцепторной молекуле. Степень переноса заряда от донора к акцептору значительно больше, чем от акцептора к донору. После ориентирования хромофоров в поле  $E_0$  наведенная электромагнитной волной  $E(\omega)$  макроскопическая поляризация  $P$  отлична от нуля, имеет нелинейный по полю вклад и может быть представлена суммой Фурье-компонент с частотами  $\omega$ ,  $2\omega$  и т. д.,  $P = P(0) + P(\omega) + P(2\omega)$ . При этом излучение второй гармоники  $[I(-2\omega)]$  связано с поляризацией соотношением  $[I(2\omega)]^{0,5} \propto P(2\omega) = [\chi^{(2)} E(\omega) E(\omega)]$ , где  $\chi^{(2)}$  — объемная восприимчивость второго порядка.

Значение  $\chi^{(2)}$  зависит от содержания молекул красителя в единице объема полимера  $N$ , их ори-

ентации и поляризуемости второго порядка отдельного хромофора  $\beta$ :

$$I^{0,5}(2\omega) \propto \chi^{(2)} \propto N\beta \langle \cos^3\theta \rangle. \quad (8)$$

Здесь  $N = CN_A$ , где  $C$  — концентрация в моль/дм<sup>3</sup>,  $N_A$  — число Авогадро;  $\theta$  — угол между направлением дипольного момента хромофора в основном состоянии  $\mu_0$  и направлением ориентирующего постоянного поля  $E_0$ . Среднее значение  $\langle \cos^3\theta \rangle$  определяется функцией Ланжевена, которая верна для полярных газов. Однако она справедлива для рассмотрения поведения полярных диэлектриков в электрических полях:

$$\langle \cos^3\theta \rangle = \mu_0 f_0 E_0 / 5kT, \quad (9)$$

где  $f_0 E_0 = F_0$  — внутреннее локальное электрическое поле,  $f_0 = \epsilon(n^2 + 2)/(2\epsilon + n^2)$ ;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная;  $n$  — коэффициент преломления (для полиметилметакрилата  $f_0 \approx 1,44$  и  $f_0 E_0 = 1,3 \cdot 10^7$  В/м). Для сегнетоэлектрического полимера П(ВДФ/ТрФЭ) оценка значения локального электрического поля, обусловленного спонтанной поляризацией, дана в [8]:

$$E_{\text{лок.теор}} = (P_{\text{инд}} + P_s) / 3\epsilon_0 = 2,5 \cdot 10^9 \text{ В/м}, \quad (10)$$

где  $P_{\text{инд}}$  — индуцированная и  $P_s$  — спонтанная поляризация. Для сополимера 79/30  $P_{\text{инд}} \ll P_s = 0,08$  Кл/м<sup>2</sup>.

Сильное локальное поле в сегнетоэлектрике частично ориентирует дипольные молекулы красителей, и создаваемый таким образом полярный порядок можно характеризовать значениями  $\langle \cos\theta \rangle$  и  $\langle \cos^3\theta \rangle$ , прямо пропорциональными  $E_{\text{лок}}$ , где  $E_{\text{лок}}$  определяется по формуле (10). В соответствии с (10) действие локального поля различается в параэлектрической ( $P_s = 0$ ) и в сегнетоэлектрической фазах ( $P_s \neq 0$ ).

Измерения интенсивности второй гармоники (ВГ) проведены на установке с наложением потенциала на полимерную пленку методом коронного разряда. Использовался Nd:YAG лазер со следующими характеристиками: основная длина волны  $\lambda = 1064$  нм, 50 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс.

В сегнетоэлектрическую матрицу сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30 были введены молекулы красителя дисперсионного оранжевого 3 (ДО-3) в количестве 5 мас. %. Допированные пленки толщиной 4,5 мкм были получены из раствора с помощью центрифуги.

Пленки 70/30 обнаруживают фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую при нагревании при  $T_1 = 110$  °С. Наблюдается широкий температурный гистерезис, и при охлаждении фазовый переход из парафазы в сегнетоэлектрическое состояние происходит при  $T_0 = 75$  °С.

На рис. 7 приведено изменение  $I^{0,5}(2\omega)$  в допированном образце П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30 в условиях

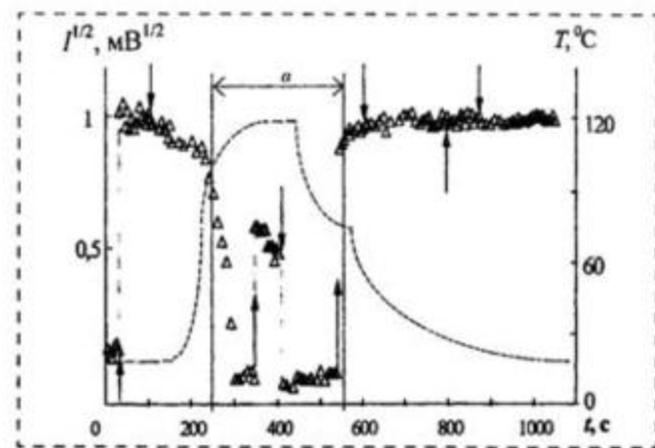


Рис. 7. Изменение  $I^{0.5}(2\omega)$  в образце П(ВДФ/ТрФЭ) (70/30), содержащем 5 мас. % ДО-3 ( $\Delta$ , левая ось ординат), при изменении температуры (пунктирная линия, правая ось ординат), при включении (стрелки вверх) и выключении (стрелки вниз) коронного разряда. Температурный интервал  $a$  соответствует параэлектрической фазе

включения/выключения коронного разряда при изменении температуры образца.

Видно, что интенсивность возрастает до максимального значения при включении коронного разряда и медленно падает после его выключения. При повышении температуры наблюдается резкий спад второй гармоники в отсутствие коронного разряда при температуре перехода сополимера из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу (около 110 °C). Включение коронного разряда при 120 °C (образец находится в параэлектрической фазе) приводит к возрастанию интенсивности ВГ, а выключение сопровождается ее резким спадом в отличие от медленного спада при 20 °C. Показано, что в условиях коронного разряда интенсивность ВГ при 120 °C ниже, чем при температуре 20 °C. При повторном включении коронного разряда и охлаждении в области перехода в сегнетоэлектрическое состояние интенсивность ВГ достигает исходного значения  $(I/I_0)^{0.5} = 1$  и сохраняется долгое время после выключения коронного разряда, так как хромофоры остаются в ориентированном состоянии.

Исследования ГВГ на образце П(ВДФ/ТрФЭ) без красителя показали, что эффект на порядок меньше, чем в допированном сополимере. Это совпадает с данными, полученными ранее для сополимера без красителя [14].

Таким образом, высказанная выше идея нашла экспериментальное подтверждение. Показано, что при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую наблюдается резкий рост интенсивности генерируемой второй гармоники. Более того, в сегнетоэлектрической фазе генерация ВГ сохраняется после выключения поляризующего поля (коронного разряда), что не характерно для традиционных, несегнетоэлектрических полимерных систем "гость—хозяин". Этим продемонстрирована возможность создания новых материалов для нелинейной оптики.

\*\*\*

Технология Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) позволяет получить ультратонкие сегнетоэлектрические пленки винилиденфторида с трифторэтиленом разного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45). С помощью метода ЛБ были сконструированы мультислойные структуры с чередующимися мономолекулярными слоями из разных соединений и было доказано влияние поверхностных слоев на диэлектрические свойства пленок ЛБ. Поэтому расчеты диэлектрической проницаемости проведены по специальной методике с учетом емкости приэлектродных слоев. Для пленок ЛБ толщиной в 10 и 100 монослоев обнаружены особенности полевых зависимостей времен переключения. Исследование процессов переключения представляет интерес в связи с возможным применением пленок ЛБ для создания элементов энергонезависимой памяти.

Авторы выражают благодарность С. Г. Юдину за помощь в приготовлении пленок ЛБ, а также В. М. Фридкину и С. П. Палто за полезные советы в ходе обсуждения этой работы. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 01-02-16081).

#### Список литературы

1. Wang T. T., Herbert J. M., Glass A. M. The Applications of Ferroelectric Polymers. New York: Chapman and Hall. 1988. P. 387.
2. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers // Phase transitions. 1989. V. 18. P. 143–211.
3. Palto S. P., Blinov L. M., Verkhovskaya K. A. et al. Ferroelectric Langmuir–Blodgett films // Ferroelectric Lett. 1995. V. 19. P. 65–67.
4. Palto S. P., Blinov L. M., Dubovik E. M. et al. Ferroelectric Langmuir–Blodgett films showing bistable switching // Europhys. Lett. 1996. V. 34. № 6. P. 465.
5. Блинов Л. М., Фридкин В. М., Палто С. П. и др. Двумерные сегнетоэлектрики. // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 247–262.
6. Bane A. V., Fridkin V. M., Ducharme S. et al. Two-Dimensional Ferroelectric Films // Nature. 1998. V. 391. P. 874–877.
7. Палто С. П., Лотонов А. М., Верховская К. А. и др. Фазовые переходы и низкочастотная диэлектрическая дисперсия в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра—Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. // ЖЭТФ. 2000. Т. 117. В. 2. С. 342–349.
8. Верховская К. А. Допированные сегнетоэлектрические полимеры. Дис.... д-ра. физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1996.
9. Блинов Л. М. // Успехи химии. 1988. Т. 155. С. 443. Блинов Л. М. // Успехи химии. 1988. Т. 155. С. 443.
10. Legrand J. F. Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers // Ferroelectrics. 1989. V. 91. P. 303–317.
11. Кузнецова Н. И., Верховская К. А., Гаврилова Н. Д. и др. Диэлектрическая дисперсия и фазовые переходы в сегнетоэлектрических пленках сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. // Высокомолек. соед. Серия А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1513–1517.
12. Ducharme S., Fridkin V. M. Intrinsic Ferroelectric Coercive Field. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 175.
13. Ванников А. В., Гришина А. Д., Рихвальский Р. В. и др. Генерация второй гармоники лазерного излучения в нецентросимметричных полимерных системах. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 507–522.
14. Wicker A., Berge B., Lajzerowicz T., Legrand J. Nonlinear optical investigation of the bulk ferroelectric polarization in a vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 1. P. 342–349.

# НАНОТЕХНОЛОГИЯ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 621.383:535.232.61

Н. Г. Галкин, д-р физ.-мат. наук,  
А. В. Конченко, канд. физ.-мат. наук,  
В. О. Полярный, С. А. Доценко,  
А. М. Маслов, канд. физ.-мат. наук,  
ИАПУ ДВО РАН,  
К. Н. Галкин, Е. С. Захарова, А. О. Таланов,  
Дальневосточный государственный университет  
(г. Владивосток)

## ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР С ЗАХОРОНЕННЫМИ КЛАСТЕРАМИ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИЛИЦИДОВ НА КРЕМНИИ В ВИДИМОМ И БЛИЖНЕМ ИК ДИАПАЗОНАХ

*Исследовано самоформирование наноразмерных островков полупроводниковых силицидов Cr, Fe и Mg на Si(111). Определены размеры и плотность островков. В электронной структуре образцов с захороненными наноразмерными островками силицидов обнаружены новые межзонные переходы в диапазоне энергий 0,9–1,5 эВ. В системе Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si обнаружено формирование двух дырочных уровней (0,15 и 0,28 эВ от потолка валентной зоны  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>), которые могут быть связаны с квантовым ограничением дырок в островках  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.*

### Введение

Одним из возможных путей преодоления прямой природы оптических переходов в кремнии является ослабление правила отбора волновых чисел благодаря пространственному (3D) ограничению носителей в низкоразмерных кремниевых наноструктурах с квантовыми проволоками и квантовыми точками. Силициды переходных и тугоплавких металлов, обладающие как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами, успешно используются для эпитаксиального роста на кремнии [1]. Малые размеры и хорошее эпитаксиальное качество трехмерных островков силицидов открывают возможность их использования в качестве самоорганизующихся металлических или полупроводниковых квантовых точек. Дополнительная возможность применения систем с квантовыми точками

(помимо излучающих систем на кремнии) — это построение новых приборов для детекции инфракрасного излучения. Например, в системах с квантовыми точками из CoSi<sub>2</sub> [2] на кремнии квантовая эффективность внутреннего фотоэффекта в шесть раз больше, чем в планарных диодах с барьерами Шоттки. Однако работы по исследованию формирования самоорганизующихся нанометровых островков из полупроводниковых силицидов и свойств наноструктур на их основе не проводились.

В данной статье представлены исследования формирования наноразмерных островков, а также исследования оптических и фотоэлектрических свойств и вольфарадных характеристик наноструктур Si/CrSi<sub>2</sub>/Si, Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si и Si/Mg<sub>2</sub>Si/Si с захороненными островками силицидов нанометровых размеров.

### Эксперимент

Эксперименты по росту островковых пленок CrSi<sub>2</sub>,  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>Si на кремнии проводились в сверхвысоковакуумной системе VARIAN с базовым давлением  $2,66 \cdot 10^{-12}$  Па ( $2 \cdot 10^{-10}$  Торр). В качестве подложек с размерами  $5 \times 18 \times 0,35$  мм использовали кремний Si(111) *n*- и *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 5–10 Ом·см. Атомарно-чистую поверхность кремния (Si(111)  $7 \times 7$ ) получали методом высокотемпературного отжига при температуре 1500 К в течение 3–4 мин, что обеспечивало создание встроенного *p*–*n*-перехода. Контроль чистоты поверхности осуществляли методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Скорость осаждения Cr, Fe и Mg (чистота 99,99 %) изменяли в пределах 0,1–1,0 нм/мин.

Островковые пленки дисилицидов хрома и железа выращивали на кремнии методом реактивной молекулярно-лучевой эпитаксии, а силицида магния — методом твердофазной эпитаксии. Толщина осажденного металла изменялась в диапазоне 0,01–1,0 нм. После роста пленки силицида проводили твердофазную эпитаксию слоя кремния толщиной 4 нм. Морфологию образцов с захороненными кластерами силицидов исследовали методом атомной силовой микроскопии.

Фотоэлектрические и оптические спектральные измерения проводили на автоматизированной системе на базе монохроматора МДР-3, управляемой компьютером, а оптические спектральные измерения — дополнительно на спектрофотометре SPECORD UVVIS. Спектры пропускания (*T*) и отражения (*R*) регистрировали в диапазоне энергий 0,80–6,2 эВ после выгрузки образцов из вакуумной камеры. Для расчетов оптических функций

кремния с захороненными кластерами силицидов были использованы интегральные соотношения Крамерса—Кронига. Для фотоэлектрических измерений на образцах делали мезаструктуры и к ним изготавливали контакты. Омические контакты к кремнию получали методом термокомпрессии золотой проволоки, а контакты к островковой силицидной пленке — пайкой медной проволоки с помощью сплава In—Ga после химического травления тонкого слоя  $\text{SiO}_2$ . Низкотемпературные фотоэлектрические измерения проводили в специальном вакууммированном криостате. Охлаждение до 90 К осуществляли пропуском жидкого азота через криопанель, к которой крепился медный держатель с образцом и термопарой медь — константан. Вольтфарадные характеристики наноструктур измерялись на автоматическом мосте E7-8 при частоте сигнала 1 кГц.

### Результаты и их обсуждение

**Формирование наноразмерных островков полупроводниковых силицидов Cr, Fe и Mg Si(111).** Известно [3], что осаждение хрома и железа на атомарно-чистую поверхность кремния Si(111) при температуре 500—600 °С приводит к формированию эпитаксиальных островков полупроводниковых дилицидов хрома и железа. Для системы Si(111)/CrSi<sub>2</sub> обнаружено, что в области толщин хрома от 0,1 нм до 1 нм процесс формирования островков проходит в два этапа (I и II), различающихся наклонами зависимости  $I_{\text{Si}}(d)/I_{\text{Si}}(0)$  от толщины осажденного хрома (рис. 1). Первый этап наблюдается до толщины хрома 0,27 нм, а второй — с 0,36 нм до 0,99 нм. Это подтверждено данными спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) и расчетными данными из предложенной модели, которая описывает изменение амплитуды оже-пика кремния при разрастании островков CrSi<sub>2</sub> (по площади и высоте) на поверхности кремния. Данная модель позволи-

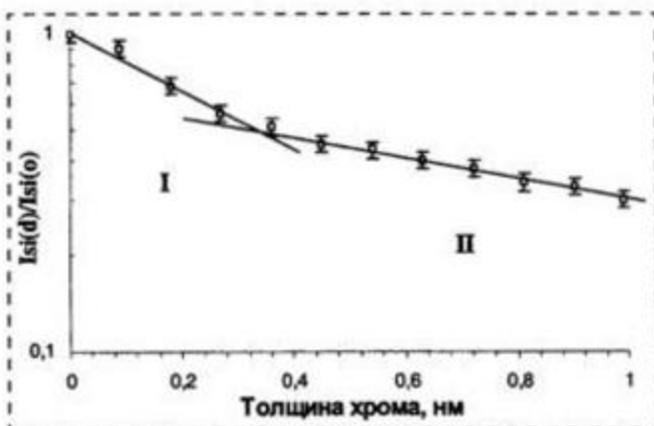


Рис. 1. Отношение интенсивностей оже-пиков кремния в спектрах ЭОС в системе островков CrSi<sub>2</sub>/Si(111) и на атомарно-чистой поверхности кремния

ла обнаружить, что островки CrSi<sub>2</sub> примерно одинаковой толщины (порядка двух монослоев CrSi<sub>2</sub>) разрастаются латерально в диапазоне толщин осажденного слоя хрома  $d = 0,01 \pm 0,27$  нм. При увеличении толщины осажденного слоя хрома ( $d = 0,36 \pm 0,99$  нм) толщина образующихся островков CrSi<sub>2</sub> возрастает. Зависимость толщины островков CrSi<sub>2</sub> от доли площади этих же островков позволяет точно выделить и идентифицировать два участка роста. Пока заполнение поверхности кремния островками CrSi<sub>2</sub> не достигает 50 %, весь осажденный хром расходуется на зарождение новых островков средней толщиной около двух монослоев. После этого происходит одновременное увеличение площади островков и их высоты. Осаждение железа на атомарно-чистую поверхность кремния при температуре 500 °С в диапазоне толщин 0,1—1,0 нм также приводило к двухстадийному росту островков полупроводникового дилицида железа ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) с различной толщиной островков и их плотностью.

Данные *in situ* дифференциальной отражательной спектроскопии подтверждают данные ЭОС и СХПЭЭ о двух этапах формирования островков CrSi<sub>2</sub> на Si(111). С точки зрения формирования островков нанометровых размеров наибольший интерес представляет этап, на котором формируются двумерные островки с плотностью заполнения подложки 40—50 %. Это соответствует осаждению на горячую кремниевую подложку 0,1—0,3 нм Cr (Fe).

Установлено, что в системе Mg<sub>2</sub>Si/Si(111) твердофазное формирование островков силицида магния является трехмерным независимо от способа осаждения магния и кремния, но зависит от температуры и длительности отжига тонких пленок магния или силицида магния. Кратковременный высокотемпературный (400—500 °С) отжиг слоя магния на кремнии позволяет кремнию участвовать в процессе силицидообразования и формировать затравочные островки силицида магния с различной плотностью. Осаждение магния с высокой скоростью (более 2 нм/мин) на кремний с предварительно сформированными островками силицида магния при температуре 400 °С приводит к разрастанию островков силицида магния при участии кремния подложки в силицидообразовании.

Перед исследованиями морфологии образцов и размеров выращенных островков поверхность образцов закрывалась эпитаксиальным слоем кремния. Фазовый состав поверхности исследовали методом СХПЭЭ. Установлено, что после осаждения кремния и его отжига поверхность образца полностью покрыта кремнием при толщине уже в 4 нм. Исследования методом атомной силовой микроскопии показали, что для толщины слоя хрома (железа) 0,1—0,3 нм плотность островков составляет  $(0,8\text{—}2,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , а их размеры имеют раз-

брос по длине, ширине и высоте. Высота изменяется от 5 до 8 нм, а средний диаметр — от 5 до 30 нм. Учитывая, что кремний покрывает островки дилицида хрома, их реальные размеры являются несколько меньшими. Плотность островков силицида магния составляет не более  $4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Проведена оценка размеров островков  $\text{CrSi}_2$ , при которых может наблюдаться квантование энергетических уровней. В наших экспериментах по плазменному отражению в эпитаксиальных пленках  $\text{CrSi}_2$  обнаружено [4], что эффективная масса дырок была  $0,16m_e$  при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . Расчеты энергетических уровней показали, что в системе  $\text{CrSi}_2/\text{Si}$  ( $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ ,  $m^* = 0,8m_e$ ) заметное расщепление уровней (более 0,1 эВ) проявляется, когда размеры островков становятся менее 6 (2) нм. Это соответствует первой стадии роста двумерных островков  $\text{CrSi}_2$  ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ) при осаждении (до 0,25 нм) хрома (железа) на горячую кремниевую подложку. Следовательно, выращенные на этой стадии островки можно рассматривать как квантовые точки.

**Оптические свойства материалов с захороненными наноразмерными островками полупроводниковых силицидов в кремнии.** Расчеты оптических функций для образца с захороненными наноразмерными островками дилицида хрома и железа и силицида магния были проведены на основании спектральных зависимостей коэффициента отражения в диапазоне энергий 0,8—6,2 эВ, как для объемного вещества с новой эффективной электронной структурой. В спектральных зависимостях коэффициента поглощения обнаружены дополнительные максимумы, обусловленные реализацией межзонных переходов с большой силой осциллятора. В образцах с наноразмерными островками дилицида хрома обнаружены прямые межзонные переходы с энергиями 0,95—1,05 и 1,30—1,35 эВ. В кремнии такие переходы не наблюдаются, а в дилициде хрома наиболее сильный межзонный переход связан с энергией 0,93—0,95 эВ. Поэтому межзонные переходы с энергией 1,05 и 1,30 эВ являются прямыми межзонными переходами в наноразмерных островках дилицида хрома. Следовательно, в выращенном образце с захороненными островками малой толщины наблюдается достаточно сильная полоса поглощения, которая может быть связана с зонной структурой системы наноразмерных островков дилицида хрома. В образцах с захороненными кластерами дилицида железа и силицида магния также наблюдаются дополнительные прямые межзонные переходы в диапазоне 1,0—1,6 эВ.

**Фотоэлектрические и вольтфарадные свойства наноструктур с захороненными наноразмерными островками полупроводниковых силицидов в кремнии.** Спектры фотоЭДС исследовались для всех образцов при температурах 293 и 90 К, а вольтфарад-

ные характеристики — при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Исследуемые наноструктуры (НС) представляют собой  $p-n$ -переход, в  $p$ -области которого расположен слой с наноразмерными островками силицида (рассмотрим на примере дилицида железа), которые не перекрываются друг с другом. Слой кремния сверху также имеет  $p$ -тип проводимости. При подаче на такую НС обратного смещения емкость и проводимость остаются постоянными до смещения 0,4 В, а затем уменьшаются за счет расширения области пространственного заряда (ОПЗ). После приложения прямого смещения на НС ее проводимость монотонно возрастает, а емкость ведет себя немонотонно. При малых смещениях (до 0,7 эВ) емкость постоянна. Начиная с 0,8 В она уменьшается, при 1,2 В наблюдается минимум емкости, которая далее возрастает. На спектральных зависимостях фотоЭДС от энергии фотонов (рис. 2) для образца с наноразмерными островками дилицида железа при охлаждении наблюдаются дополнительные максимумы при 1,0 и 1,18 эВ, которые отсутствуют для гетероструктуры (ГС) с толстой пленкой  $\beta\text{-FeSi}_2$  на  $\text{Si}(111)-p/\text{Si}-n$ . Появление новых максимумов в спектре фотоЭДС НС с наноразмерными островками позволяет предположить существование квантового ограничения носителей (дырок) в островках дилицида железа, которые можно рассматривать как квантовые точки. Расчет диффузионных потенциалов на НС на основе анализа вольтфарадных характеристик дал значения разрыва валентной зоны около 0,48 эВ, а зоны проводимости — 0,23 эВ. Постоянство емкости при обратном смещении ГС соответствует зарядке дырочных уровней в островках, а прямое смещение — инжекции дырок в  $n$ -область кремния и полному опустошению дырочных уровней при

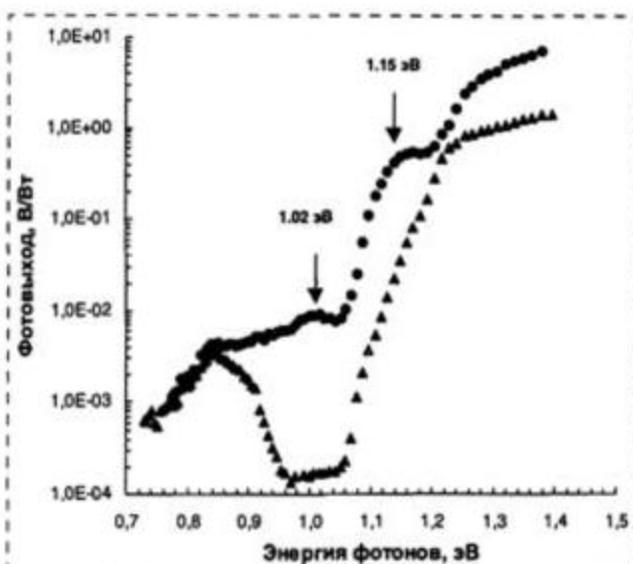


Рис. 2. Спектральные зависимости фотоЭДС гетероструктуры с захороненными островками  $\beta\text{-FeSi}_2$  (кружки) и толстой пленкой  $\beta\text{-FeSi}_2$  (100 нм, треугольники) на  $\text{Si}(111)$  при  $T = 90 \text{ К}$

напряжении более 1,2 эВ. Следовательно, максимумы на спектрах фотоЭДС (рис. 2) соответствуют перезарядке двух уровней: основного уровня в квантовой яме с энергией 0,15 эВ от потолка валентной зоны в квантовой яме и первого возбужденного уровня с энергией 0,28 эВ от потолка валентной зоны в квантовой яме.

Анализ спектров фотоЭДС и вольфарадных характеристик показал отсутствие квантового ограничения в НС с захороненными островками диоксида хрома и силицида магния.

### Заключение

Исследовано самоформирование островков полупроводниковых силицидов хрома, железа и магния на Si(111). Обнаружено, что для Cr и Fe этот процесс проходит в две стадии: двумерный рост и трехмерное разрастание, а для Mg характерен трехмерный рост островков. Для формирования наноструктур с захороненными слоями наноразмерных образцов предложено использовать диапазон покрытий металлов 0,1–0,3 нм. Определены размеры 5–30 нм, плотность островков  $(0,8–2,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и их распределение по размерам. Показано, что в электронной структуре образцов с захороненными

островками силицидов появляются новые межзонные переходы с энергиями 0,95–1,5 эВ. Проведена оценка минимальных размеров островков полупроводниковых силицидов (2–6 нм), при которых возможно наблюдение квантового ограничения носителей в них. Только в одной из трех систем (Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si) обнаружено формирование двух дырочных уровней (0,15 и 0,28 эВ от потолка валентной зоны  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>), которые могут быть связаны с квантовым ограничением дырок в наноразмерных островках  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Отсутствие квантования в других системах связано либо с большими размерами островков (CrSi<sub>2</sub>), либо с малой их плотностью (Mg<sub>2</sub>Si).

### Список литературы

1. *Semiconducting silicides* // Ed. by V. E. Borisenko. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
2. Farthauer R. W., Ianelly J. M., Niech C. W., and Hashimoto S. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1419–1427.
3. Галкин Н. Г., Лифшиц В. Г. и Плюскин Н. И. // *Поверхность. Физика, химия и механика.* 1987. № 12. С. 50–58.
4. Galkin N. G., Maslov A. M., Konchenko A. V., Gouralnik A. S., Vavanova S. V. and Ivanov V. A. // VI Int. Workshop "Electronic prop. Of metal/non-metal microsystems", Abstracts. 8–12 Sept., Czech. Republic, Prague. 1997. P. 64–65.

УДК 539.216.22:537

Н. В. Востоков, С. В. Гапонов, член-корр. РАН,  
Б. А. Грибков, Д. В. Мастеров, В. Л. Миронов, канд. физ.-мат. наук  
Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ АСМ—СТМ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ YBaCuO ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА

*Представлены результаты исследований с помощью сканирующего зондового микроскопа особенностей морфологии поверхности и электрических свойств эпитаксиальных пленок  $Y_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-x}$ , получаемых магнетронным распылением из мишеней различного катионного состава. Установлено, что в конфигурации 90° off-axis магнетронной системы напыления возможна реализация условий роста, при которых выращиваемые пленки не содержат медьсодержащих преципитатов и имеют высокие сверхпроводящие свойства ( $T_c > 88 \text{ K}$ ,  $J_c(77 \text{ K}) > 4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ ). Показано, что метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяет получать более детальную по сравнению с методом атомной силовой микроскопии (АСМ) информацию о морфологии и особенностях роста YBaCuO пленок.*

### Введение

В настоящее время установлено, что пленки высокотемпературного сверхпроводника  $Y_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-x}$  (YBaCuO) с наиболее высокими параметрами (тем-

пература нуля сопротивления  $T_c > 90 \text{ K}$ , плотность критического тока  $J_c > 2 \text{ MA/cm}^2$  при 77 К и поверхностное СВЧ-сопротивление  $R_s < 1,0 \text{ мОм}$  на частоте 10 ГГц) получают при нестехио-

метрическом катионном составе конденсата в процессе роста. Оптимум сверхпроводящих свойств пленок расположен в области составов, обогащенных медью и иттрием [1–3]. Такие отклонения состава пленок от стехиометрии 1–2–3, как правило, приводят к образованию частиц вторичных фаз (таких как BaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и др.). Частицы CuO имеют характерные размеры 0,5 мкм с поверхностной плотностью до  $10^8 \text{ см}^{-2}$  и являются серьезной проблемой при создании многослойных структур высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) и приборов на их основе. Кроме того, частицы CuO вносят заметный вклад в резистивные потери в СВЧ диапазоне [8] и, следовательно, ухудшают параметры СВЧ устройств. Нами была реализована магнетронная напылительная система конфигурации 90° off-axis на основе планарного магнетрона, позволяющая контролируе-

напряжении более 1,2 эВ. Следовательно, максимумы на спектрах фотоЭДС (рис. 2) соответствуют перезарядке двух уровней: основного уровня в квантовой яме с энергией 0,15 эВ от потолка валентной зоны в квантовой яме и первого возбужденного уровня с энергией 0,28 эВ от потолка валентной зоны в квантовой яме.

Анализ спектров фотоЭДС и вольтфарадных характеристик показал отсутствие квантового ограничения в НС с захороненными островками дисилицида хрома и силицида магния.

### Заключение

Исследовано самоформирование островков полупроводниковых силицидов хрома, железа и магния на Si(111). Обнаружено, что для Cr и Fe этот процесс проходит в две стадии: двумерный рост и трехмерное разрастание, а для Mg характерен трехмерный рост островков. Для формирования наноструктур с захороненными слоями наноразмерных образцов предложено использовать диапазон покрытий металлов 0,1–0,3 нм. Определены размеры 5–30 нм, плотность островков  $(0,8–2,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и их распределение по размерам. Показано, что в электронной структуре образцов с захороненными

островками силицидов появляются новые межзонные переходы с энергиями 0,95–1,5 эВ. Проведена оценка минимальных размеров островков полупроводниковых силицидов (2–6 нм), при которых возможно наблюдение квантового ограничения носителей в них. Только в одной из трех систем (Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si) обнаружено формирование двух дырочных уровней (0,15 и 0,28 эВ от потолка валентной зоны  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>), которые могут быть связаны с квантовым ограничением дырок в наноразмерных островках  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Отсутствие квантования в других системах связано либо с большими размерами островков (CrSi<sub>2</sub>), либо с малой их плотностью (Mg<sub>2</sub>Si).

### Список литературы

1. *Semiconducting silicides* // Ed. by V. E. Borisenko. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
2. Farthauer R. W., Ianelly J. M., Niech C. W., and Hashimoto S. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1419–1427.
3. Галкин Н. Г., Лифшиц В. Г. и Плюснин Н. И. // *Поверхность. Физика, химия и механика.* 1987. № 12. С. 50–58.
4. Galkin N. G., Maslov A. M., Konchenko A. V., Gouralnik A. S., Vavanova S. V. and Ivanov V. A. // VI Int. Workshop "Electronic prop. Of metal/non-metal microsystems", Abstracts. 8–12 Sept., Czech. Republic, Prague. 1997. P. 64–65.

УДК 539.216.22:537

Н. В. Востоков, С. В. Гапонов, член-корр. РАН,  
Б. А. Грибков, Д. В. Мастеров, В. Л. Миронов, канд. физ.-мат. наук  
Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ АСМ—СТМ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ YBaCuO ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА

*Представлены результаты исследований с помощью сканирующего зондового микроскопа особенностей морфологии поверхности и электрических свойств эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , получаемых магнетронным распылением из мишеней различного катионного состава. Установлено, что в конфигурации  $90^\circ$  off-axis магнетронной системы напыления возможна реализация условий роста, при которых выращиваемые пленки не содержат медьсодержащих преципитатов и имеют высокие сверхпроводящие свойства ( $T_c > 88 \text{ K}$ ,  $J_c(77 \text{ K}) > 4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ ). Показано, что метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) позволяет получать более детальную по сравнению с методом атомной силовой микроскопии (АСМ) информацию о морфологии и особенностях роста YBaCuO пленок.*

### Введение

В настоящее время установлено, что пленки высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBaCuO) с наиболее высокими параметрами (тем-

пература нуля сопротивления  $T_c > 90 \text{ K}$ , плотность критического тока  $J_c > 2 \text{ MA/cm}^2$  при 77 К и поверхностное СВЧ-сопротивление  $R_s < 1,0 \text{ мОм}$  на частоте 10 ГГц) получают при нестехио-

метрическом катионном составе конденсата в процессе роста. Оптimum сверхпроводящих свойств пленок расположен в области составов, обогащенных медью и иттрием [1–3]. Такие отклонения состава пленок от стехиометрии 1–2–3, как правило, приводят к образованию частиц вторичных фаз (таких как BaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и др.). Частицы CuO имеют характерные размеры 0,5 мкм с поверхностной плотностью до  $10^8 \text{ см}^{-2}$  и являются серьезной проблемой при создании многослойных структур высокотемпературных сверхпроводниковых (ВТСП) и приборов на их основе. Кроме того, частицы CuO вносят заметный вклад в резистивные потери в СВЧ диапазоне [8] и, следовательно, ухудшают параметры СВЧ устройств. Нами была реализована магнетронная напылительная система конфигурации  $90^\circ$  off-axis на основе планарного магнетрона, позволяющая контролируем-

мым образом получать YBaCuO-пленки различного катионного состава. В частности, были получены пленки с высокими сверхпроводящими свойствами, не содержащие частиц вторичных фаз [4]. В настоящей работе методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) проведены сравнительные исследования особенностей морфологии, локальных электрических и сверхпроводящих свойств пленок, получаемых методами магнетронного напыления в системе с конфигурацией  $90^\circ$  off-axis, а также в широко используемой инвертированной цилиндрической магнетронной системе (ICMS).

### Эксперимент

Исследуемые пленки выращивались *in-situ* на подложках NdGaO<sub>3</sub> (110) при распылении керамических YBaCuO мишеней в режиме постоянного тока. Использовались мишени стехиометрического (1–2–3) и обогащенного по меди (1–2–3.3) составов. Температура роста варьировалась с целью получения пленок с наиболее высокими значениями критических температуры и тока (тока пиннинга). Температура сверхпроводящего перехода определялась бесконтактным методом по изменению интенсивности СВЧ отклика на третьей гармонике [5]. Критический ток вычислялся на основе модели Бина по измеренной остаточной намагниченности [6] в расчете на эффективную толщину 1–2–3 фазы YBaCuO, определяемую методом рентгеновской рефлектометрии. СЗМ исследования пленок проводились на комплексе сканирующих зондовых микроскопов "Solver" (компания НТ-МДТ, г. Зеленоград).

### Результаты и обсуждение эксперимента

Проведенные исследования показали, что YBaCuO-пленки, получаемые в области оптимальных

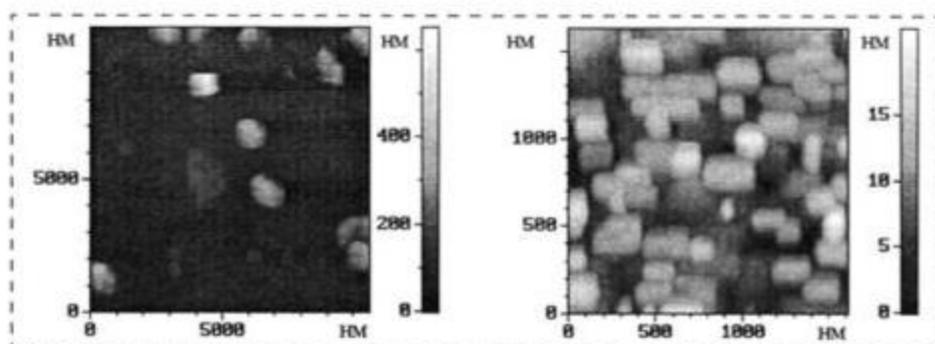


Рис. 1. АСМ изображения поверхности пленок, полученных в инвертированной цилиндрической магнетронной системе напыления из стехиометрической мишени. Типичные параметры пленок:  $T_c = 87...91$  К,  $J_c = 1...2$  MA/cm<sup>2</sup>

ростовых параметров в инвертированной цилиндрической магнетронной системе, содержат на поверхности хорошо диагностируемые преципитаты (известно, что это частицы CuO [2]), имеющие полусферическую форму с характерными латеральными размерами порядка 1 мкм и высотой до 400...600 нм. В области между преципитатами наблюдается характерная блочная структура пленки. Подобная морфология пленок, полученных в ICMS системе, наблюдалась в широком диапазоне температур осаждения: 600...750 °С. Типичное АСМ изображение поверхности таких пленок приведено на рис. 1.

СТМ вольтамперные характеристики, снятые на поверхности частиц CuO, имели вид, характерный для контакта металл-широкозонный полупроводник. Как показали СТМ измерения, области пленки между частицами обладают металлическим типом проводимости, как это и должно быть для 1–2–3 фазы YBaCuO при температурах выше критической.

YBaCuO-пленки, напыляемые в системе конфигурации  $90^\circ$  off-axis, имеют иную морфологию поверхности. На рис. 2 представлено АСМ-изображение поверхности пленки, полученной в системе  $90^\circ$  off-axis распылением стехиометрической (1–2–3) мишени при оптимальной температуре роста (720 °С). Пленка имеет выраженную блочную структуру, об-

разующуюся в результате коалесценции с-ориентированных YBaCuO кристаллитов с образованием малоугловых границ. Важной особенностью данной пленки является отсутствие на ее поверхности частиц CuO. Таким образом, данная пленка является практически монофазной и, как показали измерения, имеет достаточно высокие сверхпроводящие свойства:  $T_{c0} > 88$  К и  $J_c > 1 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> при 77 К.

В ряде работ [9–11] показано, что одним из важных факторов, определяющих сверхпроводящие свойства пленок, является катионное разупорядочение в элементарной ячейке YBaCuO. Как правило, это образование вакансий атомов меди в цепочках CuO и взаимное замещение атомов Y и Ba, которые искажают решетку микроблоков. В частности, в работе [9] показано, что увеличение концентрации атомов меди в со-

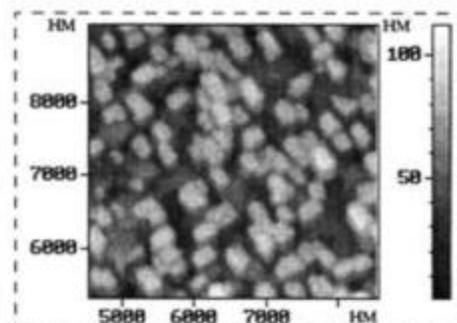


Рис. 2. АСМ изображения поверхности пленок, полученных в магнетронной напылительной системе конфигурации  $90^\circ$  off-axis из стехиометрической мишени. Параметры пленки:  $T_c > 88$  К,  $J_c > 1$  MA/cm<sup>2</sup>

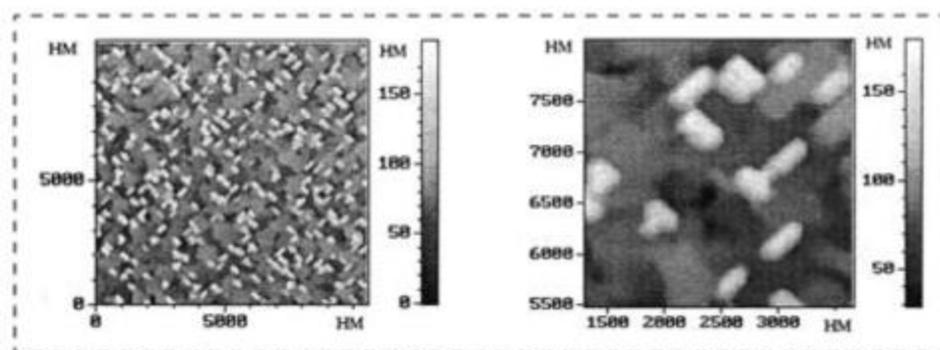


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки М2.19, полученной в системе  $90^\circ$  *off-axis* из мишени 1—2—3.3;  $T_c = 88$  К,  $J_c = 4$  МА/см<sup>2</sup>

стве конденсата приводит к подавлению процессов катионного разупорядочения и тем самым повышает сверхпроводящие свойства пленок, прежде всего, критическую температуру. С целью изучения влияния катионного состава на свойства  $YBaCuO$  пленок были проведены эксперименты по напылению серии пленок в системе  $90^\circ$  *off-axis* из  $Cu$ -обогащенных мишеней состава 1—2—3.3.

Морфология поверхности и электрические свойства пленок, полученных из мишеней 1—2—3.3, существенно зависят от температуры осаждения. На рис. 3 показано АСМ-изображение пленки М2.19, полученной при оптимальной (для данного состава мишени) температуре роста  $750^\circ C$ . Температура сверхпроводящего перехода для данной пленки  $T_{CO} > 88$  К. Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки состава 1—2—3.3 имеют разориентацию  $YBaCuO$  кристаллитов относительно оси  $c$  ( $FWHM(005)YBaCuO$ ) в пределах  $0,39...0,66^\circ$ . Причем степень разориентации коррелирует со степенью развитости рельефа. Как показали данные АСМ, пленка М2.19 имеет наиболее развитый среди пленок этой серии рельеф поверхности. На АСМ-изображениях пленки условно можно выделить два слоя. Нижний слой представляет собой соединившиеся в результате коалесценции кристаллиты. Верхний слой состоит из отдельных микроблоков. Кристаллиты этой пленки имеют

более вытянутую форму по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней (см. рис. 1, 2) с равновероятной ориентацией в  $a$  и  $b$  направлениях. Реальная высота микроблоков верхнего слоя, определяемая по АСМ профилям, составляет  $50...70$  нм. Отметим, что эффективная толщина 1—2—3 фазы (определяемая по пику  $(005) YBaCuO$ ) в этой пленке составляет также  $70$  нм. Данные особенности морфологии, по-видимому, являются следствием перекристаллизации пленки, происходящей при переходе кристаллитов из тетрагональной фазы в орторомбическую при насыщении их кислородом на конечной стадии роста, когда отключается магнетронный разряд и в ростовую камеру напускается кислород до давления  $1$  атм. Пленка характеризуется высоким значением критического тока:  $J_c > 4 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> при  $77$  К в расчете на эффективную толщину. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, М2.19 имеет самое высокое в серии  $90^\circ$  *off-axis* содержание эпитаксиальных частиц  $Y_2O_3$  (в расчете на единицу эффективной толщины). Имея нанометровые размеры, частицы  $Y_2O_3$  могут служить центрами пиннинга [7] и обуславливать повышение характерных значений тока пиннинга в пленках  $YBaCuO$ .

Проведенные СТМ исследования показали, что пленка М2.19 имеет высокую однородность ло-

кальных электрических свойств. На СТМ-изображении данной пленки (рис. 4, см. четвертую сторону обложки) более отчетливо, чем в АСМ-режиме, видны кристаллиты  $YBaCuO$  прямоугольной формы. Анализ локальных вольт-амперных характеристик показал, что кристаллиты обладают проводимостью металлического типа. Таким образом, несмотря на использование нестехиометрических ( $Cu$ -обогащенных) мишеней, на поверхности пленки не обнаружено присутствие частиц  $CuO$ , а также каких-либо других диэлектрических включений. По-видимому, в данном случае реализуются такие условия микрокинетики роста (температура подложки, скорость осаждения, давление рабочей смеси), при которых образование частиц вторичных фаз (за исключением  $Y_2O_3$ ) подавлено. Локальные вольт-амперные характеристики поверхности М2.19 не выявили наличие включений  $Y_2O_3$ . Видимо, это связано с тем, что в отличие от  $CuO$ , частицы  $Y_2O_3$  распределяются в толще пленки, а не на ее поверхности [7].

Для пленок состава 1—2—3.3, полученных при более низких температурах роста ( $690^\circ C$ ), характерна морфология поверхности, подобная представленной на рис. 1. На АСМ-изображении такой пленки (рис. 5, см. четвертую сторону обложки) хорошо видны поверхностные частицы, являющиеся, по-видимому, медьсодержащими преципитатами. Можно предположить, что при температурах выше  $750^\circ C$  происходит преимущественное реиспарение атомов меди с ростовой поверхности. В то же время избыток атомов меди в исходном составе конденсата подавляет процессы катионного разупорядочения, т. е. способствует повышению сверхпроводящих свойств пленок. В результате оптимальная температура роста пленок состава 1—2—3.3 ( $750^\circ C$ ) выше соответ-

вующей температуры для пленок состава 1—2—3 (720 °C).

На рис. 6 (см. четвертую сторону обложки) показано АСМ-изображение пленки М2.18, полученной при более низкой (735 °C), чем для пленки М2.19, температуре роста. По сравнению с образцом М2.19, данная пленка имеет более резко выраженные границы кристаллических блоков и обладает повышенной пористостью. Такая керамико-подобная морфология М2.18 и понижение (относительно М2.19) концентрации частиц  $Y_2O_3$  коррелируют с уменьшением тока пиннинга (около  $0,5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>). Температура сверхпроводящего перехода у пленки М2.18 составляет 87 К.

Проведенные СТМ исследования позволили наблюдать более тонкие детали морфологии поверхности, связанные с особенностями роста пленок  $YBaCuO$ . На рис. 7 (см. четвертую сторону обложки) представлено характерное СТМ-изображение микроблоков пленки М2.18. Видно, что СТМ обеспечивает существенно большее пространственное разрешение по сравнению с АСМ. В СТМ-изображениях на поверхности микроблоков отчетливо наблюдаются ступени роста. Характерная ширина ступеней составляет 20...30 нм, а высота — 4...5 нм, что соответствует четырем ячейкам  $YBaCuO$  в направлении оси  $c$ . С помощью СТМ удалось получить детальное изображение спиральной структуры пирамид роста  $YBaCuO$  пленок (рис. 8, см. четвертую сторону обложки). Такая структура ростовых пирамид обусловлена наличием в пленке винтовых дислокаций, образующихся вследствие несовпадения параметров решеток пленки и подложки, и является характерной чертой эпитаксиального роста  $YBaCuO$  пленок.

Изменения температуры осаждения  $T_d$  для серии пленок, полученных из мишени 1—2—3.3, составляли 690...760 °C. При этом в зависимости от  $T_d$  температура

сверхпроводящего перехода пленок изменялась в диапазоне  $T_c = 85...89$  К, а плотность критического тока  $J_c = 5 \cdot 10^4...4 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>. В случае стехиометрической мишени  $T_d$  варьировалась в диапазоне 690...750 °C. При этом в полученных пленках наблюдалась  $T_c = 79...88$  К; ток пиннинга был, в основном, в пределах  $(0,2...1,2)10^6$  А/см<sup>2</sup>. Но для пленок с критической температурой  $T_c = 79$  К  $J_c < 5 \cdot 10^4$  А/см<sup>2</sup> при температуре 77 К, т. е. ниже предела чувствительности измерений.

В результате проведенных исследований установлено, что вблизи оптимальных температур роста морфология поверхности данных пленок претерпевает существенные изменения при вариации  $T_d$  на 10 °C. При этом оптимум сверхпроводящих свойств пленок как в случае стехиометрических, так и в случае  $Cu$ -обогащенных мишеней лежит также в узком диапазоне ростовых температур 720...730 °C, 750...760 °C соответственно. Повышение концентрации атомов меди в составе конденсата повышает сверхпроводящие свойства пленок. Таким образом, в случае  $YBaCuO$  пленок состава 1—2—3.3 небольшие изменения в температуре роста оказывают сильное влияние на морфологию поверхности и транспортные свойства пленок, полученных в системе конфигурации 90° *off-axis*, и в меньшей степени влияют на температуру сверхпроводящего перехода.

## Выводы

В работе проведены СТМ исследования особенностей морфологии поверхности и электрических свойств эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , получаемых методом магнетронного распыления из мишеней различного состава.

Показано, что использование стехиометрических и  $Cu$ -обогащенных мишеней при оптимальных температурах осаждения приводит к островковому

росту пленок. Получаемые пленки имеют выраженную блочную структуру, образующуюся в результате коалесценции отдельных кристаллитов 1—2—3 фазы  $YBaCuO$ . Установлено, что в конфигурации 90° *off-axis* магнетронной системы напыления возможна реализация условий роста, при которых пленки не содержат частиц  $CuO$  и имеют высокие сверхпроводящие свойства. Оптимум сверхпроводящих свойств  $YBaCuO$  пленок, полученных методом 90° *off-axis* распыления, лежит в более узком (относительно ICMS) диапазоне температур осаждения. Установлено, что пленки, получаемые при использовании  $Cu$ -обогащенных мишеней в системе конфигурации 90° *off-axis*, имеют более развитую морфологию поверхности, но и более высокие сверхпроводящие транспортные свойства по сравнению с пленками из стехиометрических мишеней. Метод СТМ позволяет получать более детальную (по сравнению с АСМ) информацию о морфологии поверхности  $YBaCuO$  пленок и может быть использован для диагностики наличия в таких пленках частиц вторичных фаз.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и технологий РФ и РФФИ (проект № 02-02-16764). Авторы выражают признательность Ю. Н. Ноздрину и Ю. Н. Дроздову за проведение электромагнитных и рентгенодифракционных измерений образцов.*

## Список литературы

1. Schulte B., Maul P., Haussler R., Adrian H. Compositional effects in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 6. P. 633—635.
2. Hudner J., Thomas O., Mossang E. et al. Thin-film growth and compositional effects in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  layers prepared by metalorganic chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 7. P. 4631—4642.
3. Chew N. G., Edwards J. A., Humphreys R. G. et al. Effect of composition and

oxygen content on the microwave properties of evaporated Y-Ba-Cu-O thin films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1995. V. 5. N 2. P. 1167–1172.

4. Воробьев А. К., Востоков Н. В., Гапонов С. В. и др. Особенности получения и свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O, не содержащих вторичных фаз // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. С. 50–56.

5. Pestov E. E., Nozdin Yu. N., Kurin V. V. Third-order local nonlinear microwave response of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Nb thin films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. V. 11. N 1. P. 131–134.

6. Nozdin Yu. N., Mel'nikov A. S., Tokman I. D. et al. Experimental investigation of a local mixed state induced by a small ferroparticle in YBaCuO films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1999. V. 9. N 2. P. 1602–1605.

7. Selinder T. I., Helmersson U., Han Z. et al. Yttrium oxide inclusions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films // Physica C. 1992. V. 202. P. 69–74.

8. Liu J. Z., Tian Y. J., Li L. et al. Effect of structure and morphology on resistive loss at 10 GHz on the large area laser-deposited YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films // J. Appl. Phys. 1995. V. 77 (3). P. 1165–1170.

9. Hattori W., Yoshitake T., Tahara S. Correlation between Cu deficiencies and changes in the structural and electrical properties of Y-Ba-Cu-O films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. V. 11. N 1. P. 3205–3208.

10. Matijasevic V., Rosental P., Shinohara K. et al. Reactive coevaporation of YBaCuO superconductive films // J. Mater. Res. 1991. V. 6. N 4. P. 682–698.

11. MacManus-Driscoll J. L., Alonso J. L., Wang P. C. et al. Studies of structural disorder in ReBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films (Re-rare earth) as a function of rear-earth ionic radius and film deposition conditions // Physica C. 1994. V. 232. P. 288–308.

УДК 537.311.33, 621.315.59

И. В. Блонский, д-р физ.-мат. наук,  
М. С. Бродин, д-р физ.-мат. наук,  
А. Ю. Вахнин, А. Я. Жугаевич,  
В. Н. Кадан, канд. физ.-мат. наук,  
А. К. Кадашук, канд. физ.-мат. наук,  
Ю. Г. Пикус, канд. физ.-мат. наук,  
Институт физики НАН Украины  
blon@iop.kiev.ua

## ФАКТОР СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВАХ\*

*Сообщается о результатах исследований фото-, термо- и туннельной люминесценции наноSi. Для объяснения их особенностей предложена модель "двухтактного зарядового поршня", движущей силой которого является электронный оже-процесс, протекающий в условиях пространственного ограничения на транспорт носителей заряда и приводящий к их пространственному разделению между фотовозбужденным кремниевым ядром и периферийными оксидными оболочками нанокристаллитов.*

### Введение

Накоплено огромное количество данных, относящихся к свойствам разных структурных форм наноSi. Их анализ позволяет сделать два вывода

\* Работа выполнена в рамках гранта "Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия" Межгосударственной российско-украинской программы "Нанофизика и наноэлектроника" и при финансовой поддержке программы НАН Украины "Физические и астрофизические исследования фундаментальных проблем строения и свойств материи на макроскопическом и микроскопическом уровнях".

общего характера, имеющих непосредственное отношение к наноSi, но которые на первый взгляд исключают друг друга.

Первый вывод состоит в том, что в настоящее время тяжело представить такие исследования свойств наноSi, которые еще не проводились, или учесть факторы для объяснения обнаруженных свойств, которые бы ранее в разных вариантах не обсуждались. Сказанное в высшей мере свойственно для одной из наиболее распространенных форм наноSi — пористого кремния, являющегося объектом изучения в данной работе. Причина такой ситуации известна — обнаружение в 1990 г. Кенхемом яркой аномалии — люминесценции с высоким квантовым выходом излучения, наблюдаемой при нормальной температуре в видимом диапазоне спектра [1], и последующий за этим прогрессивно нарастающий поток работ.

Вывод второй, практически противоположный первому: в большинстве работ, выполненных в настоящее время и которые будут выполнены в дальнейшем, содержатся новые сведения, углубляющие понимание свойств таких материалов. И противоречия между первым и вторым выводами нет. Снимают противоречия по крайней мере две характерные черты структуры наноSi: ее неоднородность и способность к эволюции.

Вначале о неоднородности. На рис. 1, а качественно изображен элементарный фрагмент структуры наноSi. Как видно, даже в простейшем случае он трехкомпонентный и состоит из кремниевого ядра, внешней оболочки SiO<sub>2</sub> и переходного слоя SiO<sub>x</sub> (x < 2), обеспечивающего плавность перестройки постоянной решетки от Si до SiO<sub>2</sub>. Когда же речь идет о пор-Si, фактор неоднородности дополнительно усиливается многообразием его морфологических форм, зависящих от технологических особенностей получения образцов (возможность

oxygen content on the microwave properties of evaporated Y-Ba-Cu-O thin films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1995. V. 5. N 2. P. 1167–1172.

4. Воробьев А. К., Востоков Н. В., Гапонов С. В. и др. Особенности получения и свойства тонких пленок высокотемпературного сверхпроводника Y-Ba-Cu-O, не содержащих вторичных фаз // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. С. 50–56.

5. Pestov E. E., Nozdin Yu. N., Kurin V. V. Third-order local nonlinear microwave response of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Nb thin films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. V. 11. N 1. P. 131–134.

6. Nozdin Yu. N., Mel'nikov A. S., Tokman I. D. et al. Experimental investigation of a local mixed state induced by a small ferroparticle in YBaCuO films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 1999. V. 9. N 2. P. 1602–1605.

7. Selinder T. I., Helmersson U., Han Z. et al. Yttrium oxide inclusions in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films // Physica C. 1992. V. 202. P. 69–74.

8. Liu J. Z., Tian Y. J., Li L. et al. Effect of structure and morphology on resistive loss at 10 GHz on the large area laser-deposited YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films // J. Appl. Phys. 1995. V. 77 (3). P. 1165–1170.

9. Hattori W., Yoshitake T., Tahara S. Correlation between Cu deficiencies and changes in the structural and electrical properties of Y-Ba-Cu-O films // IEEE Trans. on Appl. Supercond. 2001. V. 11. N 1. P. 3205–3208.

10. Matijasevic V., Rosental P., Shinohara K. et al. Reactive coevaporation of YBaCuO superconductive films // J. Mater. Res. 1991. V. 6. N 4. P. 682–698.

11. MacManus-Driscoll J. L., Alonso J. L., Wang P. C. et al. Studies of structural disorder in ReBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films (Re-rare earth) as a function of rear-earth ionic radius and film deposition conditions // Physica C. 1994. V. 232. P. 288–308.

УДК 537.311.33, 621.315.59

И. В. Блонский, д-р физ.-мат. наук,  
М. С. Бродин, д-р физ.-мат. наук,  
А. Ю. Вахнин, А. Я. Жугаевич,  
В. Н. Кадан, канд. физ.-мат. наук,  
А. К. Кадашук, канд. физ.-мат. наук,  
Ю. Г. Пикус, канд. физ.-мат. наук,  
Институт физики НАН Украины  
blon@iop.kiev.ua

## ФАКТОР СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВАХ\*

*Сообщается о результатах исследований фото-, термо- и туннельной люминесценции наноSi. Для объяснения их особенностей предложена модель "двухтактного зарядового поршня", движущей силой которого является электронный оже-процесс, протекающий в условиях пространственного ограничения на транспорт носителей заряда и приводящий к их пространственному разделению между фотовозбужденным кремниевым ядром и периферийными оксидными оболочками нанокристаллитов.*

### Введение

Накоплено огромное количество данных, относящихся к свойствам разных структурных форм наноSi. Их анализ позволяет сделать два вывода

\* Работа выполнена в рамках гранта "Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия" Межгосударственной российско-украинской программы "Нанофизика и наноэлектроника" и при финансовой поддержке программы НАН Украины "Физические и астрофизические исследования фундаментальных проблем строения и свойств материи на макроскопическом и микроскопическом уровнях".

общего характера, имеющих непосредственное отношение к наноSi, но которые на первый взгляд исключают друг друга.

Первый вывод состоит в том, что в настоящее время тяжело представить такие исследования свойств наноSi, которые еще не проводились, или учесть факторы для объяснения обнаруженных свойств, которые бы ранее в разных вариантах не обсуждались. Сказанное в высшей мере свойственно для одной из наиболее распространенных форм наноSi — пористого кремния, являющегося объектом изучения в данной работе. Причина такой ситуации известна — обнаружение в 1990 г. Кенхемом яркой аномалии — люминесценции с высоким квантовым выходом излучения, наблюдаемой при нормальной температуре в видимом диапазоне спектра [1], и последующий за этим прогрессивно нарастающий поток работ.

Вывод второй, практически противоположный первому: в большинстве работ, выполненных в настоящее время и которые будут выполнены в дальнейшем, содержатся новые сведения, углубляющие понимание свойств таких материалов. И противоречия между первым и вторым выводами нет. Снимают противоречия по крайней мере две характерные черты структуры наноSi: ее неоднородность и способность к эволюции.

Вначале о неоднородности. На рис. 1, а качественно изображен элементарный фрагмент структуры наноSi. Как видно, даже в простейшем случае он трехкомпонентный и состоит из кремниевого ядра, внешней оболочки SiO<sub>2</sub> и переходного слоя SiO<sub>x</sub> (x < 2), обеспечивающего плавность перестройки постоянной решетки от Si до SiO<sub>2</sub>. Когда же речь идет о пор-Si, фактор неоднородности дополнительно усиливается многообразием его морфологических форм, зависящих от технологических особенностей получения образцов (возможность

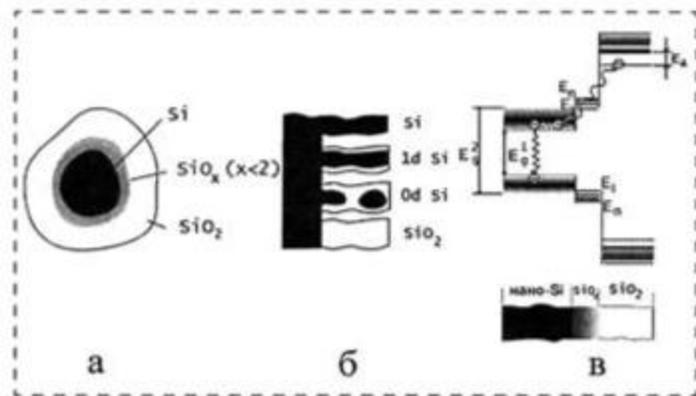


Рис. 1. Иллюстрация структурной неоднородности кремниевого нанокристаллита (а), эволюции кремниевой нити (б), диаграммы электронных состояний неоднородного по структуре кремниевого нанокристаллита (в)

варьирования в широких пределах концентрации растворителя, плотности тока анодирования, времени электроотравления, режима последующей обработки образцов часто придает образцам выраженную индивидуальность), а также способностью микропористых матриц адсорбировать атмосферные компоненты.

Размеры кремниевого ядра колеблются от нескольких микрометров до нанометров. Существенно могут изменяться и размеры оксидных оболочек. Важно, что такой процесс может протекать продолжительное время, изменяя соотношение объемов кремниевого ядра и оксидных оболочек. Эволюция структуры *por-Si* качественно отображает рис. 1, б. На нем в несколько гиперболизированном виде проиллюстрирована трансформация кремниевых нитей в кварцевые. Следует особо выделить промежуточные стадии эволюции, отображающие переход от одномерных к квазиульмерным кремниевым образованиям.

Очевидно, что отмеченные структурные особенности должны найти свое отображение и в электронных свойствах. На рис. 1, в схематически изображена энергетическая диаграмма электронных состояний для трехслойной среды с кремниевым ядром нанометровых размеров. Флуктуация ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g = E_g^2 - E_g^1$ ) связывается с вариацией размеров и формы кремниевых нанокристаллитов, а многообразие энергетических уровней в периферийных оксидных оболочках — с собственными дефектами  $\text{SiO}_2$ , а также с более сложными комплексами, включающими фрагменты продуктов травления и др.

Настоящая работа посвящена изучению проявления фактора структурной неоднородности в излучательных и безызлучательных электронных процессах в *nanoSi*.

## Модель "двухтактного зарядового поршня"

В наших работах [2—4] было высказано предположение о единой природе процессов, лежащих в основе трех отличительных свойств основной полосы излучения *por-Si*: немонотонной температурной зависимости интегральной интенсивности  $J_{\text{люм}}(T)$ , нелинейности люкс-интенсивностной характеристики  $J_{\text{люм}}(W)$ , эффекте "усталости" излучения с его спектральной и температурной зависимостями. Такие процессы связывались с захватом носителей ловушечными состояниями.

Особенностью процесса захвата части общего потока неравновесных *e-h* пар ловушечными состояниями в рассматриваемой неоднородной среде с учетом аргументов, приведенных в работах [5—6], является его активационный характер (см. рис. 1, в, переход, отмеченный волнистой стрелкой). Природу таких процессов может объяснить предложенная нами модель "двухтактного зарядового поршня", в основу которой положены следующие предположения.

1. Поглощение света, приводящее к генерации свободных электронно-дырочных пар, происходит в кремниевом ядре.

2. Влияние "размерного фактора" приводит не только к перенормировке зонного спектра носителей заряда, но и распространяется на электронный оже-процесс, эффективность которого обратно пропорциональна размерам кристаллита (например, если размер нанокристаллита предполагает характерное расстояние  $\approx 10$  нм между взаимодействующими по оже-механизму носителями заряда, то соответствующая объемная плотность свободных носителей составляет  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а сечение оже-процесса — порядка сечения элементарной ячейки  $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$ , т. е. оже-процесс является основным динамическим процессом, определяющим безызлучательную рекомбинацию и рассеяние носителей [5]). Очевидно, что сильная дисперсия функции размерного распределения нанокристаллитов проявится и в дисперсии эффективности оже-рассеяния в ансамбле наночастиц.

3. В кремниевых кристаллитах нанометровых размеров реализуется модель "двухтактного зарядового поршня", движущей силой которого является электронный оже-процесс, протекающий в условиях пространственного ограничения на транспорт носителей заряда, действие каждого из тактов которого поочередно распространяется на электронную и дырочную компоненты, обеспечивая тем самым их "вытеснение" из кремниевого ядра на периферийную  $\text{SiO}_x$  оболочку с последующим захватом носителей ловушечными состояниями переходного слоя  $\text{SiO}_x$ .

Схематически принцип действия "двухтактного зарядового поршня" иллюстрирует рис. 2. Как уже

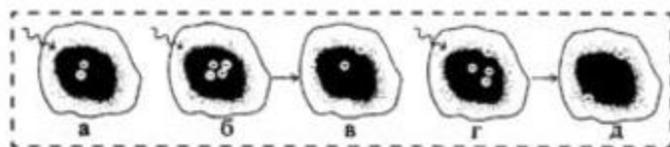


Рис. 2. Схематическое изображение действия "двухтактного зарядового поршня" в nanoSi

отмечалось выше, изначально предполагается что фотогенерация  $e-h$  пары происходит в кремниевом ядре (рис. 2, а). Из-за большого времени рекомбинации первичной  $e-h$  пары (микросекунды) весьма вероятна ситуация, когда рекомбинации предшествует генерация следующей  $e-h$  пары (рис. 2, б). При наличии в нанокристаллите уже более двух носителей заряда наибольшей эффективностью обладает безызлучательный оже-процесс, при котором энергия рекомбинации одной  $e-h$  пары расходуется на выброс одного из носителей другой пары на  $\text{SiO}_x$  оболочку. В результате нанокристаллит переходит в состояние (рис. 2, в), когда, например, электрон локализован в слое  $\text{SiO}_x$ , а дырка находится в кремниевом ядре. Рекомбинация такой пространственно разделенной пары имеет низкую скорость и может проявляться в виде термо- или туннельной люминесценции. Поэтому, когда в кремниевом ядре генерируется следующая  $e-h$  пара (рис. 2, г), то наиболее вероятным снова является оже-процесс, при котором в слой  $\text{SiO}_x$  "выталкивается" уже дырка (рис. 2, д). Ядро нанокристаллита освобождается от носителей заряда, которые теперь локализованы на периферийных оболочках, и переходит в потенциально излучательное состояние. Такое циклическое возвращение кремниевого ядра в излучательное состояние, в частности, позволяет объяснить и экспериментально наблюдаемую особенность проявления эффекта "усталости" излучения, когда интенсивность излучения на коротковолновом краю полосы выходит не на нулевое, а на конечное значение сигнала, и немонотонность зависимости  $J_{\text{люм}}(T)$ , и нелинейность  $J_{\text{люм}}(W)$ . Для проверки предложенной модели были проведены исследования, с помощью которых можно протестировать заселенность ловушечных состояний в оксидных оболочках при фотовозбуждении кремниевого ядра. С этой целью исследованы свойства термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и туннельной люминесценции (ТЛ) сильноокисированных образцов por-Si.

### Термостимулированная люминесценция

Исследования ТСЛ позволяют изучить энергетический спектр ловушечных состояний, в том числе и связанных с периферийными оболочками  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_2$ . Для соотнесения ловушечных состояний с различными составляющими структуры

кремниевых нанокристаллитов особый интерес вызывает изучение спектрального состава ТСЛ. Идея таких исследований состояла в том, что в то время как природа основной ( $\lambda_{\text{max}} \approx 680$  нм) красно-оранжевой полосы в целом продолжает оставаться дискуссионной, в отношении более слабой синей полосы ( $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  нм) установилось практически общепринятое мнение о ее связи с энергетическими уровнями дефектных состояний в оксидных кремниевых оболочках (см., например, [7]). Таким образом, устанавливая корреляцию между спектральным составом фотолюминесценции, в частности, синей полосой излучения ( $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  нм) и спектром ТСЛ, можно не только получить подтверждение заполненности ловушечных состояний в  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_2$  оболочках, но и определить энергетический спектр таких состояний.

Измерения ТСЛ проводились в двух режимах: линейного нагрева при постоянной скорости 0,15 К/с и фракционного термовысвечивания. На рис. 3 приведены результаты таких измерений. Не останавливаясь на деталях (они, как и методика проводимых измерений, подробно описаны в работе [2]), отметим главное — однозначную генетическую связь основной ( $\lambda_{\text{max}} \approx 680$  нм) полосы фотолюминесценции с широкой полосой термолюминесценции ( $\sim 90$  К), с одной стороны, и связь синей

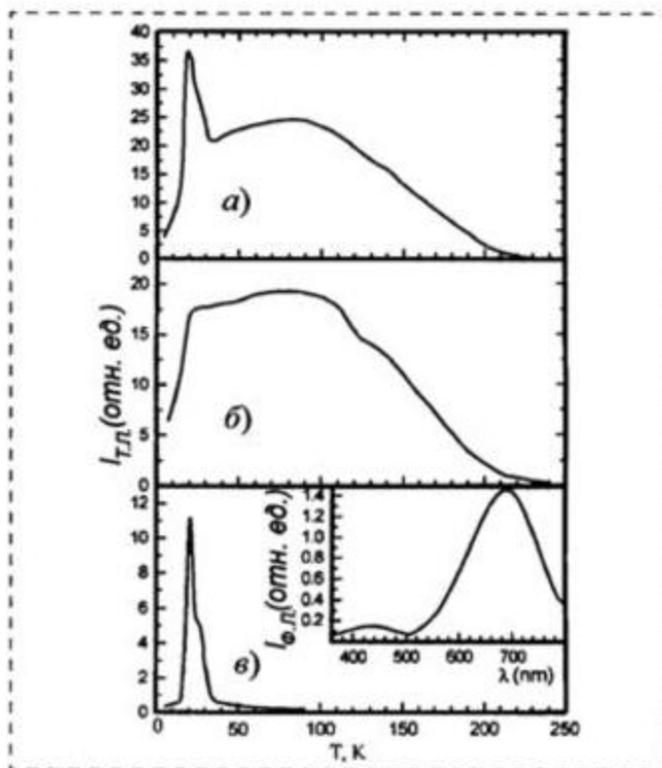


Рис. 3. Спектральные зависимости ТСЛ для por-Si: а — ТСЛ для суммарного спектра ФЛ; б — ТСЛ для области излучения  $\lambda > 640$  нм; в — ТСЛ для области излучения  $\lambda < 580$  нм. На вставке к рисунку приведен типичный вид спектра ФЛ por-Si

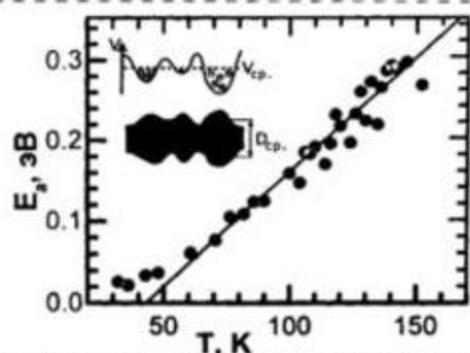


Рис. 4. Температурная зависимость средней энергии активации  $E_a$  ловушечных состояний p-Si. Вставка к рисунку иллюстрирует происхождение топологических ловушек в кремниевых нитях при флуктуации их диаметра  $D$

полосы фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{max}} \approx 440$  нм) с узким дублетом ( $\sim 25$  К) в ТСЛ — с другой. Последняя и свидетельствует о заселенности ловушечных состояний в оксидных оболочках. Сделанный вывод независимо подтверждается и данными работы [8], в которой при изучении кинетики затухания синей полосы обнаружено, что при понижении температуры от нормальной до гелиевой, начиная примерно с 30 К, кроме основного наносекундного компонента появляется и миллисекундный компонент кинетики затухания. С учетом целого ряда независимых аргументов природу появления миллисекундной составляющей авторы [8] также связывают с проявлением мелких ( $\sim 25$ —30 К) ловушечных состояний в периферийных оксидных слоях.

Существует еще одна особенность термолюминесцентного излучения — большая ширина его высокотемпературного компонента, генетически связанного с красной полосой ФЛ. С использованием метода фракционного термовысвечивания по данным ТСЛ [9] была установлена зависимость энергии термической активации носителей из ловушечных состояний  $E_a$  от температуры (рис. 4). Видно, что распределение ловушек по энергиям является непрерывным и охватывает весьма широкий энергетический интервал  $E_a \approx 0,3$  эВ. Он примерно отвечает полуширине основной полосы ФЛ. Для объяснения таких особенностей обратим внимание на возможную специфику процессов захвата носителей и природу ловушечных состояний в p-Si. Прежде всего в рамках предложенной модели "зарядового поршня" с активационным характером захвата носителей заряда из кремниевого ядра ловушечными состояниями периферийных оболочек столь большая ширина энергетического распределения ловушечных состояний может отражать разброс в значениях  $E_g$  кремниевых наночастиц вследствие ожидаемой большой "размытости" их функции размерного распределения (см. энергетическую диаграмму на рис. 1, в). Однако следует об-

ратить внимание на существование ловушечных состояний, характерных именно для p-Si. Их природа обусловлена тем, что для кремниевых нитей реального p-Si свойственны большие отклонения толщины от среднего размера, проявляющиеся по всей длине нитей (см. рис. 1, б). Такая волнообразность структуры с учетом зависимости  $E_g$  от диаметра нити является причиной возникновения флуктуационного компонента внутрикристаллического потенциала типа "белый шум", ямы которого (отвечающие областям утолщения нитей) при соблюдении энергетических, геометрических и кинетических критериев могут рассматриваться как эффективные ловушки. Энергетические критерии локализации носителей заряда топологическими ловушками проанализированы в работе [10]. В рамках такой модели, которая нуждается еще в своем развитии, большую ширину экспериментально проявляющегося спектра энергии активации ловушечных состояний можно было бы объяснить как проявление выраженной нерегулярной волнообразности кремниевых нитей в p-Si.

#### Туннельная люминесценция

Рекомбинация носителей заряда, которая происходит вследствие реализации туннельных (подбарьерных) переходов, сопровождается излучением света, которое называют туннельной люминесценцией (ТЛ). Показательным для такого излучения, кроме его очень низкой интенсивности, является беккерелевский (т. е.  $J_{\text{люм}} \sim I^{-\beta}$ , где  $\beta \approx 1$ ) характер затухания. В этой связи нами было обращено основное внимание на обнаружение этого весьма слабого по интенсивности компонента излучения и изучение зависимости его кинетики от

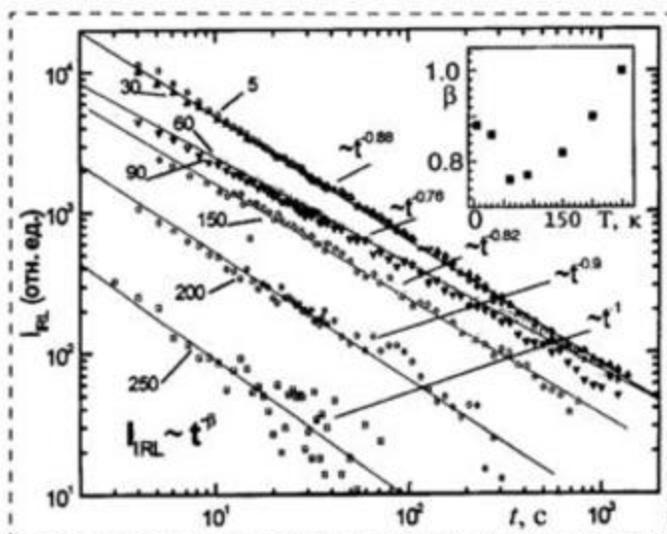


Рис. 5. Кинетика затухания ТЛ при разных температурах (указаны в Кельвинах) и длине волны возбуждения 405 нм. На вставке изображена экспериментальная зависимость  $\beta(T)$

температуры. Следует отметить, что провести спектральные исследования туннельной люминесценции из-за низкого уровня сигнала не представлялось возможным. Кинетика ТЛ измерялась непосредственно после прекращения фотовозбуждения образцов с временами задержки от 1 до 1000 с и временем накопления сигнала 1 с. Соответствующие кинетические зависимости при разных температурах показаны на рис. 5. Видно, что затухание ТЛ имеет беккерелевский характер с показателем степени  $\beta$ , немонотонно зависящим от температуры (вставка к рис. 5).

Для описания кинетики затухания туннельного компонента люминесценции нами использовалась стандартная модель прыжкового транспорта между локализованными состояниями [11]. В рамках этой модели частота прыжков с одного локализованного состояния с энергией  $E_i$  на ближайшее с энергией  $E_j$  описывается известным выражением

$$v = \Gamma_{ij} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad E = \begin{cases} 0 & \text{при } E_j \leq E_i; \\ E_j - E_i & \text{при } E_j > E_i, \end{cases} \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации прыжка;  $\Gamma_{ij}$  — безактивационная составляющая, определяемая степенью перекрытия волновых функций соответствующих состояний. Провести точный расчет кинетики затухания с использованием (1) практически невозможно, так как для исследуемого объекта отсутствуют надежные сведения об энергетическом и пространственном распределении локализованных состояний, ответственных за туннельный компонент излучения. Тем не менее полученные данные о температурной зависимости беккерелевского коэффициента затухания можно качественно описать в приближении эффективной среды. Подробно эта часть работы изложена в [4]. Ниже, из-за ограниченности объема настоящей статьи, отметим только главное. В работе [4] получено следующее выражение для кинетики затухания, полученное в приближении эффективной среды с учетом того, что скорость рекомбинации  $e$ - $h$  пары много больше времени прыжка:

$$J(t) = q \langle v e^{-vt} \rangle_{E,\Gamma} = q \Gamma \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT} - \Gamma t e^{-\frac{E}{kT}}\right) f(E) dE, \quad (2)$$

где  $q$  учитывает безызлучательные потери;  $f(E)$  — плотность распределения эффективных энергий активации ловушечных состояний. Используя формулу (2), по экспериментально полученной зависимости  $\beta(t, T)$  восстановлена функция  $f(E)$  (рис. 6). Большая энергетическая протяженность

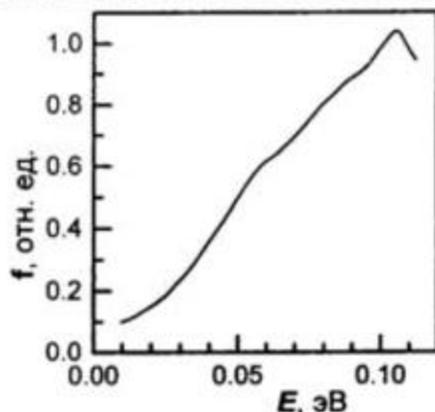


Рис. 6. Восстановленная по кинетике затухания ТЛ функция распределения эффективных энергий активации ловушечных состояний

функции  $f(E)$  согласуется с выводами, полученными из ТСЛ. Еще одной особенностью восстановленной  $f(E)$  является характерный провал в области малых энергий активации. Его появление и следует из немонотонной зависимости  $\beta(T)$ . Качественно такая особенность ТЛ может объясняться с позиции конкуренции процессов рекомбинации локализованных носителей и их перезахвата другими центрами, изменяющихся с изменением температуры.

#### Список литературы

1. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 10. P. 1046—1048.
2. Blonskyy I. V., Brodyn M. S., Vakhnin A. Yu., Kadan V. M., Kadashchuk A. K. Thermoluminescent study of porous silicon // *Phys. Lett. A.* 2001. V. 279. P. 391—394.
3. Башенко С. Н., Блонский И. В., Бродия М. С., Кадан В. Н., Скрышевский Ю. А. Влияние УФ облучения на температурную зависимость фотолуминесценции и фотоакустический отклик пористого кремния // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. № 1. С. 66—71.
4. Блонский И. В., Бродия М. С., Вахнин А. Ю., Жугаевич А. Я., Кадан В. Н., Каданчук А. К. Влияние неоднородности структуры на люминесцентные свойства кремниевых нанокристаллитов // *Физика низких температур.* 2002. Т. 28. № 8—9. С. 978—987.
5. Efros A. L., Rosen M., Averboukh B., Kovalev D., Ben-Chorin M., Koch F. Nonlinear optical effects in porous silicon: Photoluminescence saturation and optically induced polarization anisotropy // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. N 7. P. 3875—3884.
6. Kux A., Kovalev D., Koch F. Time-delayed luminescence from oxidized porous silicon after ultraviolet excitation // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. N 1. P. 49—51.
7. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surf. Sci. Rep.* 2000. V. 38. N 1. P. 1—126.
8. Kovalev D., Averboukh B., Ben-Chorin M., Koch F., Efros A. L. Optically induced polarization anisotropy in porous Si // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 2089.
9. Tale I. A. // *Phys. Stat. Sol. A.* 1981. V. 66. P. 65—72.
10. Ninno D., Buonocore F., Cantele G., Iadonisi G. Impurity and topological surface states in porous silicon // *Phys. Stat. Sol. (a).* 2000. V. 182. N 1. P. 285—288.
11. Замаева К. Г., Зайвуджинов Р. Ф., Жданов В. П. Электронное туннелирование в химии: химические реакции на больших расстояниях. Новосибирск, Наука, 1985.

# КОНСТРУИРОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МСТ

УДК 621.385.833

С. Ш. Рехвиашвили, канд. физ.-мат. наук,  
Кабардино-Балкарский государственный  
университет (г. Нальчик)

## О СИЛОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В ЗОНДОВЫХ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Анализируются силовые взаимодействия в зондовых микромеханических системах. Проведены расчеты сил взаимодействия для зондов различной формы в континуальном приближении и с учетом дискретной структуры исследуемого образца. Показано, что расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. На основе проведенного анализа предложен метод определения парного межатомного потенциала в бесконтактном режиме атомно-силового микроскопа.*

### Введение

Зондовыми микромеханическими системами (ЗМС) принято называть миниатюрные устройства, предназначенные для сканирования поверхности образца с помощью упругого сенсорного элемента с закрепленным на нем зондом. ЗМС нашли широкое применение в современной науке и технике; всевозможные их модификации применяются в атомно-силовом микроскопе (АСМ) и микросхемах запоминающих устройств сверхбольшой емкости. За последние 10 лет опубликовано большое число работ, посвященных разработке конструкции и анализу физических процессов в ЗМС. Наиболее существенные результаты в данной области были получены с помощью атомно-силового микроскопа [1]. АСМ сканирует поверхность образца с помощью острого зонда, который располагается на свободном конце консоли кантилевера. Силы, возникающие между зондом и образцом, вызывают деформацию консоли, которая в процессе сканирования детектируется оптической системой. Прибор позволяет измерять силы с точностью вплоть до 1 пН.

Удовлетворительная теория ЗМС до сих пор отсутствует [2]. В частности, вследствие сложной геометрии контактной зоны и неточного знания сил, действующих между отдельными атомами, не удается точно рассчитать силу взаимодействия между зондом и сканируемым образцом. Имеется также проблема сравнения расчетов с экспериментальными результатами, обусловленная плохо контролируемой формой зонда и неточной калибров-

кой сканирующей системы. Все эти факторы очевидно затрудняют применение ЗМС для диагностики материалов.

В настоящей работе проведены расчеты сил взаимодействия в ЗМС в различных теоретических приближениях. Сравнение с экспериментальными результатами показало, что использованные теоретические модели позволяют с удовлетворительной точностью прогнозировать значения сил взаимодействия между зондом и исследуемой поверхностью. На основании расчетов предложен метод определения парного межатомного потенциала взаимодействия в бесконтактном режиме АСМ.

### Силы взаимодействия в зондовых микромеханических системах.

#### Теория и эксперимент

С помощью ЗМС могут быть измерены различные физические характеристики исследуемого образца, которые определяются действующими в системе зонд—образец силами [3]. Для расчета этих сил в данной работе используются два приближения.

1. В основе одного из наиболее эффективных методов расчета сил взаимодействия в ЗМС, позволяющего получать в аналитическом виде расчетные формулы, лежит так называемое континуальное (аддитивное) приближение [3—7]. В данном приближении пренебрегают атомной структурой взаимодействующих тел, что позволяет избежать решеточных сумм при расчете сил взаимодействия. Физически континуальное приближение соответствует бесконтактному режиму работы ЗМС, когда зонд не чувствителен к атомной структуре образца.

Для парного потенциала будем использовать формулу Леннарда—Джонса

$$U(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $U_0$  и  $r_0$  — глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние для парного взаимодействия атомов. Применение формулы (1) приводит к простым и удобным для практического применения аналитическим соотношениям, описывающим различные физические свойства микроконтактов, образованных зондом ЗМС. На расстояниях  $r > r_0$  потенциал (1) имеет характерный для дисперсионного взаимодействия вид:  $U(r) = -C_6/r^6$ , где

$C_6 = 2U_0 r_0^6$  — константа Ван-дер-Ваальса. К недостаткам формулы (1) можно отнести степенную зависимость энергии отталкивания, которая дает слишком крутой спад при росте  $r$ . При численном

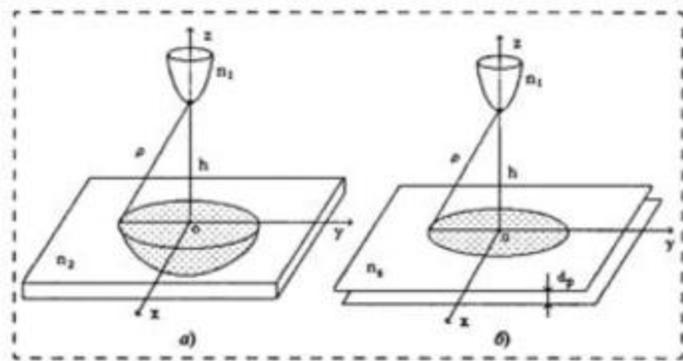


Рис. 1. Модели контактов в ЗМС: а — непрерывное приближение; б — приближение дискретных атомных плоскостей

моделировании контактного взаимодействия в ЗМС это приводит к завышенным значениям сил и/или расстояниям сканирования.

В непрерывном приближении предполагается, что атомы зонда равномерно распределены в нем с плотностью  $n_1$ , а образец представляет собой толстую пластину с объемной концентрацией атомов  $n_2$ , удаленную от кончика зонда на расстояние  $h$  (рис. 1, а). Потенциал взаимодействия отдельного атома зонда с пластиной вычисляется по формуле

$$U_s(z) = 2\pi n_2 \int_z^{\infty} (\rho^2 - z\rho) U(\rho) d\rho, \quad (2)$$

где  $z$  — расстояние от атома до поверхности пластины. Подставляя выражение (1) в (2) и проводя интегрирование, находим потенциал взаимодействия атом—пластина

$$U_s(z) = \frac{\pi n_2 C_6}{6} \left( \frac{1}{15} \frac{r_0^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right). \quad (3)$$

Чтобы получить результирующую силу взаимодействия в ЗМС, нужно (3) усреднить по объему зонда, а затем полученное выражение продифференцировать по расстоянию сканирования:

$$F(h) = -n_1 \frac{d}{dh} \int_V U_s(z+h) dV = \frac{A}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[ (z+h)^{-4} - \frac{r_0^6}{5} (z+h)^{-10} \right] \Omega(z) dz, \quad (4)$$

где  $h$  — расстояние между кончиком зонда и поверхностью исследуемого образца (расстояние сканирования);  $A = \pi^2 n_1 n_2 C_6$  — константа Гамакера [4];  $\Omega$  — площадь поперечного сечения зонда, зависящая от координаты  $z$ . Необходимо отметить, что значение силы взаимодействия макроскопических тел, получаемое в аддитивном приближении (формула (4)), может иметь погрешность 20–30 % при общей правильной асимптотике функции  $F(h)$

на больших расстояниях [5]. Для устранения этого недостатка в работе [6] предложено правило перенормировки константы взаимодействия, заключающееся в замене константы Гамакера на константу Лифшица.

В известных конструкциях ЗМС используются зонды в форме параболоида вращения, четырехугольной пирамиды, полусферы, цилиндра и конуса. После вычисления интеграла (4) для всех указанных форм зонда получаем выражение для силы взаимодействия:

$$F(h) = a \left( \frac{b}{h^{n+6}} - \frac{1}{h^n} \right), \quad (5)$$

где  $a, b, n$  — параметры аппроксимации, зависящие от формы иглы и свойств материалов образца и зонда. Результаты расчетов приведены в таблице, в которой использованы следующие обозначения:  $R$  — радиус полусферы и радиус кривизны вершины параболоида;  $\Omega$  — площадь основания цилиндра и прямоугольной пластины;  $\theta$  — угол при вершине конуса и угол между противоположными гранями четырехугольной пирамиды.

Формула (5) интерпретируется следующим образом. На больших расстояниях [ $h > h_0$ , где  $h_0 = (b(n+6)/n)^{1/6}$  — параметр, определяющий положение минимума функции  $F(h)$ ] между зондом и образцом действует ван-дер-ваальсова сила притяжения. С уменьшением расстояния  $h$  эта сила возрастает по модулю до тех пор, пока атомы не окажутся настолько близко друг от друга, что их электронные облака не начнут отталкиваться под действием обменных сил. При дальнейшем уменьшении расстояния ( $b^{1/6} < h < h_0$ ) обменное отталкивание постепенно ослабляет силу притяжения. Сила падает до нулевого значения в точке  $h = b^{1/6}$ , когда расстояние между атомами достигает 0,1–0,2 нм, т. е. характерной длины связи. Атомы входят в полный контакт, когда вся сила становится положительной, что соответствует расстояниям  $h < b^{1/6}$ . Формула (5) обобщает все полученные ранее результаты (см. [3–7] и цитированную там литературу) и позволяет оценивать силу взаимодействия (притяжения и отталкивания) в различных конструкциях ЗМС. Однако расчеты сил взаимодействия по формуле (5) имеют лишь ориентировочный ха-

Параметры в формулах (5) и (9)

Параболоид Сфера	Конус	Пирамида	Цилиндр Пластина
$n = 2$	$n = 1$	$n = 1$	$n = 3$
$a = \frac{RA}{6}$	$a = \frac{A}{6} \lg^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$a = \frac{A}{6\pi} \lg^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$	$a = \frac{\Omega C}{6\pi}$
$b = \frac{r_0^6}{60}$	$b = \frac{r_0^6}{56}$	$b = \frac{r_0^6}{56}$	$b = \frac{r_0^6}{15}$

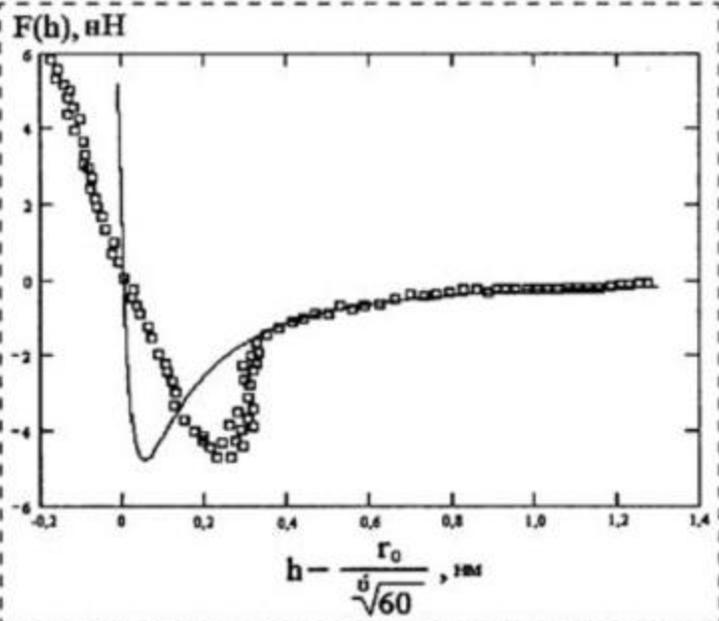


Рис. 2. Экспериментальная (квадратики) и теоретическая (сплошная линия) зависимости силы взаимодействия от расстояния сканирования для системы зонд—образец W—Si(111). Началу координат соответствует нулевая сила

рактически. На рис. 2 сравниваются расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (квадратики) зависимости силы взаимодействия от расстояния. Экспериментальные данные, полученные с помощью сверхвысоковакуумного АСМ, взяты из работы [8]. В АСМ использовались упругая консоль жесткостью 25 Н/м и параболический W-зонд с радиусом кривизны кончика  $R = 15$  нм. Образец представлял собой монокристалл Si с ориентацией поверхности (111). Для расчета силы взаимодействия по формуле (5) предполагалось, что  $n = 2$ . Равновесное расстояние и константа Гамакера для системы W—Si оценивались в приближении электронного газа [9]:  $r_0 = 0,38$  нм;  $A = 1,037$  эВ. Из рис. 2 можно видеть, что формула (5) качественно объясняет экспериментальную зависимость силы взаимодействия от расстояния. Заметные расхождения, как и следовало ожидать, имеют место на малых расстояниях сканирования ( $h < r_0$ ). Этот факт можно объяснить, используя метод молекулярной динамики [10]: при сближении зонда и образца в результате смещения отдельных атомов происходит деструкция контактной зоны так, что минимум силовой зависимости сдвигается в область больших расстояний ( $h_0 \sim r_0$ ). Обращает также на себя внимание отличающийся наклон кривых в области сил отталкивания. Данное отличие вызвано в основном двумя причинами: 1) некорректностью потенциала (1) при  $r < r_0$ ; 2) деформацией зонда и образца, которой пренебрегалось при выводе формулы (5).

2. В настоящей работе впервые показано, что выражения для сил взаимодействия можно получить в явном виде, учитывая дискретную структуру

образца. Эта задача решается следующим образом. Как и в предыдущем случае, будем предполагать, что атомы зонда равномерно распределены в нем с плотностью  $n_1$ . Образец представляет собой набор атомных плоскостей со слоевой концентрацией атомов  $n_s$ , удаленных друг от друга на расстояние, равное периоду решетки. Рис. 1, б иллюстрирует схему такого контакта. Потенциал взаимодействия атома, находящегося на расстоянии  $z$  от бесконечной атомной плоскости, вычисляется с помощью интеграла

$$U_s(z) = 2\pi n_s \int_z^{\infty} U(\rho) \rho d\rho. \quad (6)$$

Подставляя выражение (1) в (6) и выполняя интегрирование, находим потенциал взаимодействия атом—плоскость:

$$U_s(z) = \frac{\pi n_s C_6}{2} \left( \frac{1}{5} \frac{r_0^6}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right). \quad (7)$$

Для расчета результирующей силы необходимо (7) проинтегрировать по объему зонда, а затем полученное выражение просуммировать по атомным плоскостям образца и продифференцировать по расстоянию сканирования:

$$\begin{aligned} F(h) &= -n_1 \frac{d}{dh} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \int V U_s(h + kd_p + z) dV = \\ &= \frac{2d_p A}{\pi} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \int_0^{\infty} \left[ (h + kd_p + z)^{-5} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{r_0^6}{2} (h + kd_p + z)^{-11} \right] \Omega(z) dz, \quad (8) \end{aligned}$$

где  $d_p$  — межплоскостное расстояние;  $A = \pi^2 n_1 n_s C_6 / d_p$  — константа Гамакера. После вычисления (8) для различных форм зонда получаем выражение для силы взаимодействия

$$F(h) = \frac{a}{d_p^n} \left( \frac{2}{8!15} \left( \frac{r_0}{d_p} \right)^6 \psi \left( n + 6, \frac{h}{d_p} \right) - \psi \left( n, \frac{h}{d_p} \right) \right), \quad (9)$$

$$\psi(n, x) = \frac{d^{n+1} \ln \Gamma(x)}{dx^{n+1}}, \quad \Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt,$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера;  $a$  и  $n$  — имеют тот же смысл, что и в формуле (5). Используя свойства функции  $\psi(n, x)$ , нетрудно показать, что при  $d_p \rightarrow 0$  из формулы (9) точно следует формула (5), отвечающая непрерывному приближению.

На рис. 3, а показана зависимость силы взаимодействия от расстояния сканирования. Крестиками и кружками обозначены экспериментальные данные из работы [6]. В этой работе использовался АСМ с параболическим зондом (радиус кривизны

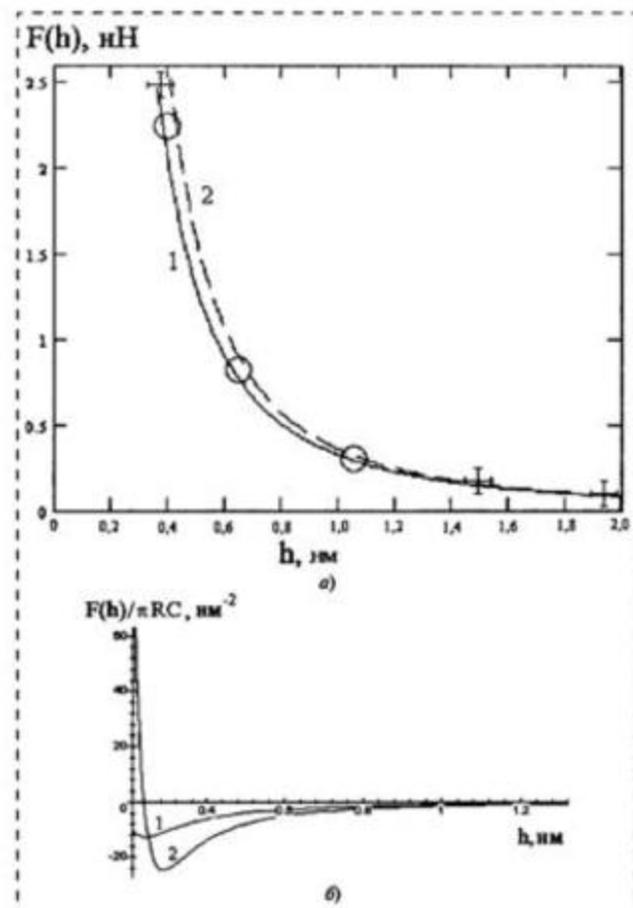


Рис. 3. Зависимость силы взаимодействия от расстояния сканирования. Кривые 1 на рисунках (а) и (б) соответствуют формуле (5), а кривые 2 — формуле (9)

$R = 10$  нм, высота 1 мм), изготовленным из лейкосапфира. В качестве образца служила пластина монокристалла  $Al_2O_3$  толщиной 2 мм и диаметром 6 мм. Расчеты по формулам (5) и (9) представлены на рис. 3, а сплошной и штриховой кривыми. При построении этих кривых использовались следующие численные значения параметров:  $n = 2$ ,  $a = 3,2 \cdot 10^{-28}$  Дж·м;  $d_p = 0,1$  нм. Из рис. 3, а видно, что расчеты в непрерывном приближении и приближении дискретных атомных плоскостей хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными. При типичном значении  $d_p$  разница между расчетами по формулам (5) и (9) находится в пределах ошибки эксперимента. Кроме того, эта разница уменьшается с увеличением расстояния сканирования, что обусловлено нечувствительностью зонда к дискретной структуре образца на больших расстояниях. На рис. 3, б приведены графики функций, которые определяют зависимость силы взаимодействия от расстояния в формулах (5) и (9). В расчетах предполагалось, что  $n = 2$  и  $d_p = r_0 = 0,38$  нм. Из рисунка видно, что учет дискретной атомной структуры образца приво-

дит к увеличению силы взаимодействия и смещению минимума кривой  $F(h)$  в область расстояний, близких к  $r_0$ . Это позволяет физически обосновать экспериментальные результаты [8] и результаты, получаемые при компьютерном моделировании контактного взаимодействия зонда с поверхностью твердого тела [10].

#### Зондовая спектроскопия межатомного взаимодействия

Одна из основных задач в зондовой спектроскопии — расчет парного потенциала взаимодействия  $U(r)$  по измеренной силе взаимодействия  $F(h)$  между зондом и образцом. Проведенный выше анализ позволяет заключить, что наиболее точно эта задача может быть сформулирована и решена в непрерывном приближении для бесконтактного режима работы ЗМС. В непрерывном приближении задача сводится к следующему интегро-дифференциальному уравнению:

$$k_{\perp} \Delta z - n_1 n_2 \frac{d}{dh} \int_{V_1} \int_{V_2} U(r) dV_2 dV_1 = 0, \quad (10)$$

где  $k_{\perp}$  и  $\Delta z$  — коэффициент жесткости и деформация консоли кантилевера,  $F(h) = k_{\perp} \Delta z$ ;  $V_1, V_2$  — объемы зонда и образца. Если предположить, что зонд имеет параболическую форму, а образец представляет собой толстую полубесконечную пластину (см. рис. 1, а), то уравнение (10) можно привести к следующему виду:

$$k_{\perp} \Delta z - 2\pi^2 R n_1 n_2 \int_h^{\infty} (r-h)^2 U(r) dr = 0, \quad (11)$$

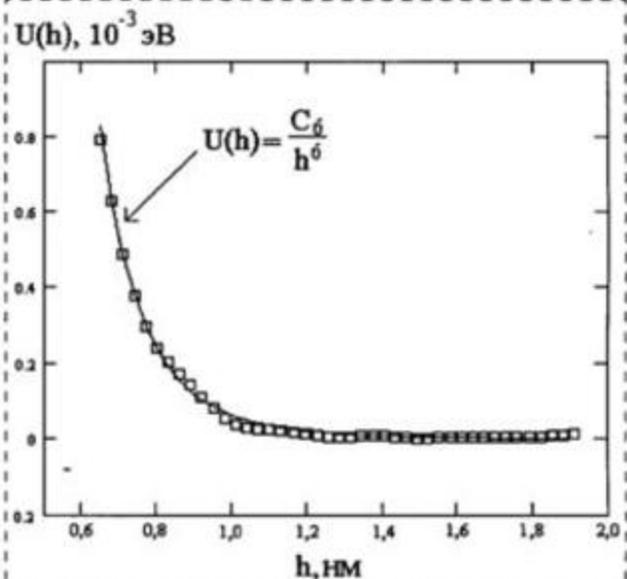


Рис. 4. Зависимость потенциала взаимодействия от межатомного расстояния до атомов W и Si

где  $R$  — радиус кривизны кончика зонда. Дифференцируя уравнение (11) трижды по  $h$ , получаем

$$U(h) = \frac{k_{\perp}}{4\pi^2 R n_1 n_2} \frac{1}{h} \frac{d^3 \Delta z}{dh^3}, \quad (12)$$

что окончательно решает поставленную задачу.

Расчет парного потенциала по данным, полученным с помощью ЗМС, вообще говоря, относится к классу некорректных задач, поскольку сила взаимодействия между зондом и образцом в (10) и (11) может быть задана только приближенно. Это означает, что в практических расчетах необходимо использовать процедуру регуляризации решения (12). На рис. 4 квадратиками показаны результаты расчета парного потенциала для системы W—Si по экспериментальным данным работы [8]. Регуляризация осуществлялась сглаживанием данных с помощью усреднения по функции Гаусса. При этом учитывалось, что погрешность эксперимента в [8] не превышала 5%. Сплошной кривой на рис. 4 показан расчет по формуле (1) при  $r > r_0$  и  $C_6 = 5,94 \cdot 10^{-5}$  эВ·нм<sup>6</sup>. Можно видеть, что полученная в результате обработки экспериментальных данных зависимость хорошо согласуется с теоретической.

В заключение отметим, что в настоящей работе рассмотрены вопросы, имеющие отношение к работе ЗМС в сверхвысоком вакууме. Особенности силовых взаимодействий в атмосферных условиях, когда в системе зонд—образец имеется адсорбированная водяная пленка, рассмотрены в работе [11].

#### Список литературы

1. Яновский И. В., Еленский В. Г. Сканирующая зондовая микроскопия: Библиография (1982—1997). М.: Научный мир, 1997.
2. Дедков Г. В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // УФН. 2000. Т. 170. № 6. С. 585—618.
3. Рехвиашвили С. Ш. Теоретический анализ модуляционного и фрикционного режимов атомно-силового микроскопа // Микросистемная техника. 2001. № 12. С. 25—30.
4. Hartmann U. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 20. P. 1541—1546; J. Vac. Sci. and Technol. B. 1991. V. 9. N 2. Pt. 2. P. 465—469.
5. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988.
6. Моисеев Ю. Н., Мостованенко В. М., Панов В. И. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование сил и пространственного разрешения в атомно-силовом микроскопе. // ЖТФ. 1990. Т. 60. № 1. С. 141—148.
7. Touhari F., Bouju X., Girard Ch. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 125. P. 351—359.
8. Erlandsson R., Yakimov V. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 20. P. 13680.
9. Дедков Г. В. Межатомные потенциалы взаимодействия в радиационной физике // УФН. 1995. Т. 165. № 8. С. 919—953.
10. Landman U., Luedtke W. D., Nitzan A. // Surf. Science. 1989. V. 210. P. 177—184.
11. Рехвиашвили С. Ш. Некоторые вопросы термодинамики контактного взаимодействия в атомно-силовом микроскопе // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 10. С. 131—134.

**ВЕДУЩАЯ В ОТРАСЛИ, КРУПНЕЙШАЯ В РОССИИ!**

**Е·Х·Р·О**   
**ELECTRONICA**

**ЭКСПО-ЭЛЕКТРОНИКА**  
**Е Ж Е Г О Д Н А Я**  
**6-ая СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ**  
**ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА**  
**ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ**  
**И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО**  
**ОБОРУДОВАНИЯ**

[www.expolelectronica.ru](http://www.expolelectronica.ru)

**28 – 31 МАЯ**  
**РОССИЯ, МОСКВА,**  
**СК "ОЛИМПИСКИЙ"**

#### ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:

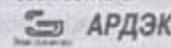
Министерства промышленности,  
науки и технологий Российской  
Федерации

Министерства экономического  
развития и торговли Российской  
Федерации

#### ОРГАНИЗАТОРЫ:



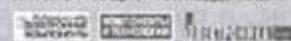
#### СОВМЕСТНО С:



#### ПРИ УЧАСТИИ:

**РАСУ** Федеральный фонд  
развития электронной  
техники РФ 

#### ПРИ ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКЕ:



Тел.: +7 (812) 380 60 07

+7 (812) 380 60 00

Факс: +7 (812) 380 60 01

E-mail: [electron@primexpo.ru](mailto:electron@primexpo.ru)

*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., № 1—12, 2002 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.*

<http://intra.rfbr.ru>

## АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

### Теоретическое и экспериментальное исследование слоисто-нелинейных биологических тканей акустическими поверхностными волнами с учетом механохимических процессов и кровоснабжения

Номер проекта: 97-02-18612-а

Год предоставления отчета: 1997

В приближении слабой нелинейности получены выражения для матричных коэффициентов эволюционного уравнения волны Рэлея, распространяющейся вдоль плоской границы полупространства, нелинейные модули упругости которого меняются в зависимости от глубины. Подробно анализируется частный случай модели — "слой на полупространстве". Показано, что по частотной зависимости матричных коэффициентов возможно восстановление поперечных параметров модели. Применением численных методов изучены нелинейные искажения исходной гармонической волны Рэлея. Получено, что возмущение спектра колебательной скорости поверхностной волны нелинейным слоем как функция частоты имеет немонотонный характер, достигая максимального значения при определенном соотношении толщины слоя и длины волны первой гармоники. Результаты могут быть использованы при решении задач диагностики (нелинейной томографии) поперечных параметров тонких приповерхностных слоев различных упругих материалов (биологических тканей, сейсмических сред и т. д.).

Исследовано явление изгиба кровеносного сосуда с потоком крови. При определенных скоростях кровотока, превышающих некоторое пороговое значение, в сосуде возникает неустойчивость (потоковая неустойчивость). Исследованы механизмы ограничения этой неустойчивости. Математическая модель сосуда учитывает изгибную жесткость, упругость стенки сосуда, продольное и поперечное натяжения. Рассматривается нелинейная модель сосуда, учитывающая геометрическую и физическую нелинейности.

Проведен аналитический и численный анализ. Обнаружено, что при квадратичной нелинейности возникает самовоздействие, что может привести к локальному неосесимметричному схлопыванию или расширению сосуда или локальному изгибу; при кубической нелинейности определенного знака возникает ограничение неустойчивости и роста.

Полученная в результате численного анализа форма сосуда представляет собой несколько параллельных "навитых" на сосуд спиралей. Осесимметричная форма сосуда оказывается неустойчивой, возникают вариации по углу, и сосуд в результате приобретает изгибную форму. Полученные при теоретическом исследовании результаты соответствуют физиологическим наблюдениям.

Проведено теоретическое исследование активных волновых процессов в сосудах и эффектов транспорта крови. Математическая модель включает упругость стенки, продольное натяжение, нелинейное активное напряжение гладкой мышцы, скорость деформации, вязкость материала стенки сосуда и крови, а также гравитацию. При некоторых упрощениях удается свести математическую модель к уравнениям типа Кортевега де Вриза—Бюргерса, описывающих волны сокращения (схлопывания) сосуда конечной длины с характерными пульсациями. Оценки скорости распространения такой перепадной волны, выполняющей и транспортную функцию, и ее ширины соответствуют измерениям на венозных и лимфатических сосудах.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования особенностей распространения акустических волн, возбуждаемых на поверхности ткани руки человека силовым вибрационным источником. Измерена разность фаз, фазовая скорость и другие параметры поверхностной волны на ткани, находящейся не только в расслабленном состоянии, но и в напряженном. При этом напряжение мышечной ткани контролировалось с помощью регистрации виброакустической эмиссии специальным датчиком. Теоретически исследованы возможные механизмы такой эмиссии от структурно организованных мышечных белков-осцилляторов, активно взаимодействующих с окружающей тканью.

Изучены математические модели, описывающие неустойчивость такой системы и механизмы ее ограничения, учитывающие нелинейный характер механико-химических взаимодействий и упругости.

### Теоретический анализ явлений переноса в мезоскопических структурах с учетом беспорядка, электрон-электронных корреляций и электрон-фононного взаимодействия

Номер проекта: 97-02-18286-а  
 Год предоставления отчета: 1997

Проведено теоретическое исследование явлений фононного, электронного и ионного транспорта в мезоскопических структурах, включая

образцы малых размеров, пленки, точечные контакты, нанопроволоки и поверхности. Наиболее важными результатами являются следующие. Выяснена роль закона сохранения импульса в создании акустоэлектрического дрейфа носителей в мезо- и наноструктурах. Построена теория фотоиндуцированного тока в приповерхностных слоях металлов. Предложен механизм возникновения высокопроводящих каналов в полимерных пленках, позволяющий объяснить полученные экспериментально данные. Построена теория кулоновского увлечения носителей в системе нанопроволок. Выполнен анализ тепловыделения в баллистических квантовых наноструктурах. Полученные результаты опубликованы в 1997 г. и в 1998 г.

## ИНФОРМАЦИЯ

### НОВЫЕ КНИГИ

УДК 531.383-11  
 ББК 34.9  
 P24

**Распопов В. Я.** Микромеханические приборы. Учебное пособие. Тул. гос. университет. Тула, 2002 г. 392 с.

ISBN 5-8125-0239-0

Изложены вопросы по технологическим основам производства микромеханических приборов, начиная с описания свойств кристаллов, методов их выращивания и кончая разработкой технологий и конструкций. Изложены вопросы, связанные с особенностями измерения микроперемещений чувствительных элементов приборов как с аналоговым, так и с частотным выходом. Приведен подробный материал по теории и расчету акселерометров прямого и компенсационного преобразования с монокристаллическим чувствительным элементом. Изложены основы теории и расчета датчиков давления с мембранными чувствительными элементами. Приведены теория и основы расчета гироскопов, выполненных по схеме с кардановым подвесом, и камертонного типа. Проанализированы вопросы динамической настройки гироскопов и способов их реализации. Выполнен анализ демпфирования гироскопов и проведено обсуждение особенностей внутренней электроники гироскопов. Рассмотрены особенности рынка микромеханических приборов и приведены технические характеристики приборов, выпускаемых иностранными фирмами и отечественными разработчиками.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов. Может быть полезно магистрам, аспирантам и инженерам.

Печатается по решению Библиотечно-издательского совета Тульского государственного университета.  
 Рецензент: заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор С. Ф. Коновалов.

#### Содержание

- Предисловие
- Введение
- Глава I. Изготовление, конструкция и области применения
- Глава II. Технологические основы производства микромеханических приборов
- Глава III. Измерение микроперемещений чувствительных элементов приборов
- Глава IV. Акселерометры
- Глава V. Датчики давления
- Глава VI. Гироскопы
- Глава VII. Рынок микромеханических приборов
- Заключение
- Библиографический список

**Контактный телефон  
 (0872) 35-79-59**

## CONTENTS

**Krasnikov G. Ya., Eremenko A. N., Zaitsev N. A., Sheshin E. P., Arilin R. A., Basina V. N., Matjushkin I. V., Ravirov M. F., Romanov I. M. *Element Base of the Control Circuits for Microsystem Devices* . . . . . 3**

The approach to control of microsystem devices and single-crystal control circuits fabricated in unified process flow is set up. The basis for the control circuits was served by field emission elements. The given element base provides activity of items in extreme conditions.

**Gallyamov M. O., Yaminsky I. V., Khokhlov A. R., Vinokur R. A., Nikitin L. N., Said-Galiyev E. E., Schaumburg K. *Deposition of Polymer Molecules and Thin Polymer Films From Supercritical Carbon Dioxide. Part 2. Results of AFM study* . . . . . 11**

We have shown that polymer solutions in supercritical carbon dioxide are convenient model systems to study the interactions of a macromolecule with a solvent. One important advantage of such systems is that the balance of macromolecule-macromolecule and macromolecule-solvent interactions depend strongly on the temperature and pressure of a supercritical medium, which can be easily varied during the experiment. Copolymer Teflon AF 2400 (material which is of much interest for technological application) was chosen as an object to be studied. The controlled decrease of a solvent quality (by controllable change of temperature or pressure) was applied to deposit on solid substrate surfaces both individual compacted macromolecules and thin-film coatings. Morphology of these structures was investigated by scanning probe microscopy.

**Verkhovskaya K. A., Vizdrik G. M., Kuznetsova N. I. *Ferroelectric Polymer Films* . . . . . 15**

The dielectric properties, phase transitions and switching process in multilayered ferroelectric films Langmuir-Blodgett, based on the copolymer vinylidene fluoride with trifluoroethylene P(VDF/TrFE) with different compositions (75/25, 70/30, 60/40, 55/45) have been investigated. All the tested films LB 5–15 nm thick display ferroelectric properties. The second harmonic generation (SHG) in copolymer P(VDF/TrFE), doped by dipole dye molecules has been studied. The special properties of SHG have been observed due to the ferroelectricity of polymer matrix.

**Galkin N. G., Konchenko A. V., Polyarnyi V. O., Maslov A. M., Dotsenko S. A., Galkin K. N., Zakharova E. S., Talanov A. O. *Optic and Photoelectric Properties of Nanostructures with Buried Semiconductor Silicide Clusters on Silicon in Visible and Near Infrared Range* . . . . . 21**

Self-assembled growth of nanosize islands of Cr, Fe and Mg silicides on Si(III) have been investigated. The sizes and density of is-

lands were determined. New interband transitions in the electronic structure of samples with buried nanosize silicide islands have been determined in the energy range 0.9–1.5 eV. The formation of two hole states (0.15 eV and 0.28 eV from the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> valence band maximum), which can be connected with hole quantum confinement in the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> islands, were observed in Si/ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si system.

**Vostokov N. V., Gaponov S. V., Gribkov B. A., Masterov D. V., Mironov V. L. *Comparative AFM-STM Investigations of the Morphology Features of YBaCuO Thin Films of a Different Cation Composition* . . . . . 24**

The results of SPM investigations of the morphology features and local electric properties of the YBaCuO thin films, prepared by magnetron sputtering are presented. It is established that YBCO thin films with high superconductive properties ( $T_c \geq 88$  K,  $J_c(77K) > 4 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup>) and not containing CuO-particles can be obtained in the 90° off-axis magnetron sputtering system. It is shown that in comparison with AFM method, STM reveals more detail information about morphology and growth peculiarities of YBaCuO films.

**Blonsky I. V., Brodyn M. S., Vakhnin A. Yu., Zhugayevych A. Ya., Kadan V. M., Kadashchuk A. K., Pikus Yu. G. *Influence of Structure Inhomogeneity on Luminescence Properties of Silicon Nanocrystallites* . . . 28**

The results of studies of photo-, thermo-, and tunneling luminescence of nano-Si, which demonstrate the influence of quantum-dimensional effect and structural inhomogeneity on recombination processes, are reported. The quantum-dimensional effect results not only in spectral shift due to a wider band gap, but also in higher efficiency of an Auger process because its crosssection is inversely proportional to a nanocrystallite size. The model of "two-stroke charge pump" is proposed which bases on Auger processes ejecting carriers from a photoexcited nanocrystalline core to localized states in SiO<sub>2</sub> layer. The model explains in unified way all the experimental results obtained: nonmonotonic temperature dependence of PL integral intensity, saturation of lux-intensity characteristics of the main PL band, PL "fatigue" effect, peculiarities of TSL, presence of tunneling component of the luminescence, higher intensity of TSL and TL for samples with smaller nanocrystallites. The model is general and can be applied to other nanocrystalline semiconductors.

**Rekhiashvili S. Sh. *Concerning the Power Interactions in the Probe Micromechanical Systems* . . . . . 33**

The power interactions in the probe micromechanical systems are analyzed. The calculations of the interactions powers for the probes of the different forms in continual approximation and with regard to the discrete structure of the being investigated model are developed. It is shown that the calculations are coordinated satisfactorily with the experimental data. On the basis of the conducted analysis the definition method of the conjugate interatomic potential in noncontact mode of the atomic power microscope is suggested.

**Подписку за рубежом принимают:**

**For foreign subscribers:  
ЗАО МК-Периодика. E-mail: info@periodicals.ru;**

**Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev  
Index 79493.**

**Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: (7 095) 269-5510.**