

**ЯКИМЕНКО Юрий Иванович** родился в 1945 г. Окончил Киевский политехнический институт. Доктор технических наук, профессор, первый проректор Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт», действительный член Национальной академии наук Украины, почетный член американского института инженеров электроники и электротехники. Автор свыше 400 научных трудов. Специалист в области микро- и наноэлектроники, радиотехники и телекоммуникаций.



ШМЫРЕВА Александра Николаевна (1949-2010). Окончила Киевский политехнический институт. Доктор технических наук, профессор кафедры микроэлектроники, руководитель лаборатории наноэлектроники Института прикладной электроники Национального технического университета Украины "Киевский политехнический институт". Автор более 250 научных и учебно-методических работ. Специалист в области физической электроники, микро- и наноэлектронных технологий, материалов и устройств.



МЛАДЕНОВ Георги Михайлов родился в 1941 г. Окончил Ленинградский электротехнический институт (Санкт-Петербургский электротехнический университет). Доктор физических наук, профессор, руководитель Лаборатории «Физических проблем электронно-лучевых технологий» Института электроники АН Болгарии. Член-корреспондент Болгарской Академии наук, академик Международной инженерной академии. Автор более 250 научных и научно-прикладных работ. Специалист в области физической электроники, электронных и ионных технологий и анализа материалов, микро- и наноэлектроники, нанотехнологии новых материалов.



СПИВАК Виктор Михайлович родился в 1945 г. Окончил Киевский политехнический институт. Кандидат технических наук, профессор кафедры звукотехники и регистрации информации Национального технического университета Украины "КПИ", автор более 210 научных и учебно-методических работ. Лауреат премий Национального технического университета Украины "КПИ" за лучшие монографию и учебник. Специалист в области электронных систем, лучевых технологических установок и наноэлектронных устройств.



**БОГДАН Александр Владимирович** родился в 1959 г. Окончил Киевский политехнический институт. Заместитель директора Института прикладной электроники Национального технического университета Украины "КПИ", старший научный сотрудник. Автор более 70 научных и учебнометодических работ, в том числе 3-х монографий и 2-х учебников. Специалист в области физики твердого тела, информационных технологий и электронных систем, микро- и нанотехнологий, материалов и устройств.



КОЛЕВА Елена Георгиева родилась в 1971 г. Окончила Софийский химико-технологический и металлургический университет. Старший научный сотрудник Института электроники Болгарской Академии наук и преподаватель кафедры автоматизации производства Софийского химикотехнологического и металлургического университета. Автор более 50 научных и научно-прикладных работ. Специалист в области информационных технологий, компьютерного моделирования, электронной литографии, сварки и рафинирования металлов, нанотехнологии и наноустройств. Ю.И.Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, А. В. Богдан, Е. Г. Колева

<u> НОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ</u> МАТЕРИАЛЫ

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ <u>У</u>GГРОЙСТВА** 

5

# НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ Иса МАТЕРИАЛЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА



София - Киев 2010

## НАНОЭЛЕКТРОНИКА

В двух книгах

Книга 2

Ю.И. Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан

### НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

Монография рекомендована к опубликованию: Научным Советом Института электроники Академии наук Болгарии (протокол № 5/2010 от 12.04.2010 г.); Ученым Советом Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт» (протокол № 6 от 14.06.2010 г.)

> Київ – Софія "Аверс" 2011

А В Т О Р Ы: Ю.И. Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан

Рецензенты: акад. НАН Украины, д.т.н., проф. В.Г. Барьяхтар (Институт магнетизма НАН и МОН Украины); член-кор. АН Болгарии, д.т.н., проф. А.С. Попов (Софийський университет им. св. Климента Охридского); д.т.н., проф. Н.Б. Велчев (Пловдивский университет им. Пасия Хилендарского)

Редактор Н.И. Перинская

**Наноэлектроника**: монография в 2 кн. Кн. 2. Наноструктурированные материалы и функциональные устройства / Ю. И. Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан; под общей редакцией действительного члена Национальной академии наук Украины Ю. И. Якименко. – Киев-София: Аверс, 2011. – 388 с.

ISBN 966-8934-17-2 ISBN 966-8934-23-7 (кн.2)

Цель монографии - введение читателей в проблематику и анализ современного состояния наноэлектроники, в виде: сравнительно краткого предварительного анализа способов исследования и получения современных и перспективных наноматериалов и технологии создания на их основе электронных наноэлементов; общих принципов и свойств современной наноэлектроники.

Монография состоит из двух книг. Первая книга посвящена введению в наноэлектронные технологии. Во второй книге рассматриваются результаты некоторых исследований углеродных наноструктурированных материалов, в частности: наноструктурированного кремния и кремниевых композитов, технологии их получения, свойства, области применения; обобщаются исследования самоорганизованных наноразмерных структур, а именно: фуллеренов, углеродных нанотрубок, алмазоподобных пленок, графена.

Рассмотрены функциональные устройства таких разделов наноэлектроники как фотоника, био-, крио-, молекулярная и магнитоэлектроника, спинтроника, сенсорные и электромеханические нанокомпоненты и системы.

Монография предназначена для широкого круга читателей – от специалистов до студентов вузов электронных направлений обучения.

УДК 621.3.049.77 ББК 31.211 Я 68

ISBN 966-8934-17-2 ISBN 966-8934-23-7 (кн.2)

> © Ю.И. Якименко, А. Н. Шмырева, Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан, 2011

### СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения и сокращения	6
Предисловие	10

#### Часть 1

### МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Раздел 1. Самоорганизованные наноразмерные структуры	14
1.1. Процессы самоорганизации в полупроводниках	14
1.2. Пористый и нанопористый кремний с управляемыми	
функциональными свойствами	16
1.3. Влияние технологических режимов получение на свойства	
пористого и нанопористого кремния	16
1.4. Фотоэлектрические преобразователи на основе	
пористого кремния	46
Литература к разделу 1	53

#### Раздел 2. Наноструктурированный кремний и

кремниевые композиты	62
2.1. Технология получения и свойства наноструктурированного	
кремния	63
2.2. Структурные свойства нанокристаллического кремния	69
2.3. Фотоэлектрические процессы в пленках нанокристаллического	
кремния	73
2.4. Кремниевые композиционные материалы	77
2.5. Влияние редкоземельных элементов на свойства пленок	
нанокристаллического кремния	79
Литература к разделу 2	92

Раздел 3. Углеродные наноструктурированные материа.	ЛЫ
(фуллерены, нанотрубки, алмазоподобные пле	нки,
графен)	
3.1. Методы получения и свойства фуллеренов	
3.2. Углеродные наночастицы и нанотрубки	127
3.3. Основные свойства углеродных нанотрубок	135
3.4. Алмазоподобные пленки	141
3.5. Графен	
Литература к разделу 3	

### Часть 2 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Раздел 4. Фотоника наноразмерных структур	173
4.1. Классификация фотонных кристаллов	174
4.2. Теория фотонных запрещенных зон	176
4.3. Способы изготовления фотонных кристаллов	179
4.4. Функциональные устройства на основе фотонных кристаллов	
4.5. Применение фотонных кристаллов в интегральной оптике	194
Литература к разделу 4	199
Раздел 5. Сенсорные системы	200
5.1. Сенсоры на основе оптических волноводов с фотонно-	
кристаллической структурой	
5.2. Сенсоры на основе углеродных нанотрубок	207
5.3. Нанобиосенсоры	221
5.4. Мультисенсорные электронные системы органов обоняния и	
осязания	234
Литература к разделу 5	247
Раздел 6. Молекулярная электроника	249
6.1. Основы молекулярной электроники	
6.2. Особенности молекулярной микроэлектроники	
6.3. Молекулярные органические магнетики	
6.4. Молекулярные материалы для оптоэлектроники.	
6.5. Функциональные устройства молекулярной электроники.	
Литература к разделу 6	
Раздел 7. Биоэлектроника	278
7.1. Предпосылки для создания ЛНК- компьютеров.	270
наномеханических моторов и вычислительных устройств	
7.2. Основные тенленции в области разработки устройств с	
использованием генетического материала	283
7 3 Наноинформатика	293
Литература к разделу 7	
Раздел 8 Криозлектроника	300
8 1 Теория Гинзбурга – Пандау	300
8.2 Сверупроволники второго роля	301
8.3 Вихри Абрикосова	307
$8.1$ Эффект s_n-переключения срерупрородниковых пленок	202
8 5 Переходы и эффекты Луссефсона	205
8.6. Пифровые устройства, основани на на эффекта Лисозефсона	306
о.о. цифровые устроиства, основанные на эффекте Джозефсона	

8.7. Сверхпроводники в компьютере масштаба петафлопс	308
8.8. Схемы быстрой одноквантовой логики (RSFQ logic)	
8.9. Квантовые процессоры с переходами Джозефсона	313
8.10. Зарядовые кубиты	314
8.11. Системные вопросы организации кубитов	324
8.12. Совместимость сверхпроводящих кубитов с другими схемами	
квантовых процессоров	326
8.13. Сверхпроводящие квантовые процессоры	327
Литература к разделу 8	332
Раздел 9. Магнитоэлектроника и спинтроника	337
9.1. Принципы спин-транспортной электроники	344
9.2. Спиновые взаимодействия в полупроводниках	345
9.3. Основные спиновые эффекты	352
9.4. Приборы спинтроники	357
9.5. Магнитные наноматериалы	361
Литература к разделу 9	369
Раздел 10. Наноэлектромеханические системы	370
10.1. Наноподшипник.	370
10.2. Механические реле на углеродных нанотрубках	373
10.3. Наноактюаторы	374
10.4. Нанотранспорт	377
10.5. Углеродные нанотрубки для наноробототехники	380
10.6. Блоки на основе углеродных нанотрубок для	
наноробототехники	380
10.7. Наносборка углеродных нанотрубок	381
Литература к разделу 10	385

#### Условные обозначения и сокращения

АПП - алмазоподобные углеродные пленки;

АСМ - атомный силовой микроскоп;

АТФ - аденозинтрифосфорная кислота;

БКШ - теория микроскопической квантовой сверхпроводимости (по имени авторов - Бардина, Купера и Шриффера);

БОК - быстрая одноквантовая (логика), англ.: rapid single flux quantum (RSFQ) logic;

ВАХ - вольт-амперная характеристика;

ВБР - волоконные брэгговские решетки;

ВДИ - вертикальный джозефсоновский интерферометр, англ.: Vertical Josephson Interferometer - VJI;

ВДФ-ТФЭ - сополимер винилидена (флюоридатрифлюороэтилена);

ВДСМ – винилиден-цианин;

ВИМС - вторичная ионная масс-спектроскопия;

ВНТ - одностенные углеродные нанотрубки;

ВТФП - высокотемпературный ферромагнитный полупроводник;

ГМС (GMR) - гигантское магнитное сопротивление (или

магнитосопротивление), или гигантское магнетосопротивление (от

англ. Giant magnetoresistance);

ГПУ - гексагональная плотная упаковка;

ДНК - дезоксирибонуклеиновая кислота;

ДНТ - динитротолуол;

ДСНТ - двухстенная углеродная нанотрубка;

ДЭФ - диэлектрофорезная сборка;

ЖК - жидкий кристалл;

ИК- инфракрасный диапазон излучения;

КМОП - комплементарная металл - оксид - полупроводник (структура);

ИЛО - импульсное лазерное осаждение;

ККМ - кварцевые кристаллические микровесы;

КМП - концентрированный магнитный проводник;

КПЗ - комплексы с переносом заряда;

КРС - комбинационное рассеяние света;

ЛДА - линейный дискриминационный анализ;

ЛЗ - линия задержки;

МОКПТ - металл - оксид - кремниевый полевой транзистор;

МК – монокремний;

МОС - металлорганическое соединение;

МПЭ - молекулярно-пучковая эпитаксия;

МСР - молекулярный сортирующий ротор;

МСНТ – моностенная углеродная нанотрубка;

МЭ - молекулярная электроника;

НЭМС - наноэлектромеханическая система;

НПК - нанопористый кремний;

НФ ИМС - нанофотонная интегральная микросхема;

ОВС - оптический волоконный сенсор;

ОСД - органический светодиод;

ОУНТ - однослойноя углеродная нанотрубка;

ПА - полиацетилен;

ПАВ - поверхностная акустическая волна;

ПВ - пахучие вещества;

ПВДФ - поликристаллический полимер на основе мономера (CH2-CF2)n

(сегнетоэлектрический полимер);

ПВО - полное внутреннее отражение;

ПД - переход Джозефсона;

ПК - пористый кремний;

ПКА - принципиальный компонентный анализ;

ПММА - полиметилметакрилат;

ПП - полупроводник;

ППР - поверхностный плазменный резонанс;

ПХО - плазмохимическое осаждение;

РГФ - рост из газовой фазы;

РЗИ - редкоземельный ион;

РЗМ - редкоземельный металл;

РЗЭ - редкоземельный элемент;

РМП - разбавленный магнитный полупроводник;

РНК - рибонуклеиновая кислота;

РЭМ - растровый электронный микроскоп;

СВЧ - сверхвысокочастотный;

СД - светодиод;

СТВ - сверхтонкое взаимодействие;

СТМ - сканирующий туннельный микроскоп;

ТБА ClO<sub>4</sub> - тетра-*н*-бутиламмоний;

ТНТ - тринитротолуол;

УЗИ - ультразвуковое исследование;

УНТ - углеродная нанотрубка;

УФ - ультрафиолетовая (область спектра);

ФЗЗ - фотонная запрещенная зона;

ФК - фотонные кристаллы;

ФКВ - фотонно-кристаллическое волокно;

ФЛ - фотолюминесценция;

ФХ - фотохромные материалы ( или молекулы);

ФЭП - фотоэлектрический преобразователь;

ЭЛЛ - электронно-лучевая литография;

ЭО - электрооптические (приборы или материалы);

ЭПР - электрический парамагнитный резонанс;

ATP Synthase - фермент;

CAR - клеточный рецептор человека;

СРW - копланарный волновод (полость копланарного волновода);

CVD - химическое газофазное осаждение (метод химического осаждения);

Сп – фуллерен (изолированная молекулауглерода с числом атомов n);

FET-полевой транзистор;

HCR - каскад преобразований (поворот, открытие - закрытие, расширение - сжатие, движение) , англ.; hybridization chain reaction;

ITO - оксид индий-олова;

MASD - метод разложения силана в магнетронной камере;

МЕН (CN-PPV) - производная полифенилевинилена;

MVTL - вольтовая логика, англ.: voltage-stage logic;

с-Si - кристаллический кремний;

µс-Si - микрокристаллический кремний;

nc-Si - нанокристалический кремний;

NO - оксид азота;

OMLED - молекулярный светодиод (из низкомолекулярных полимеров);

PANI – полианилин;

PBD - электронный транспортный слой;

PLED - молекулярный светодиод (из высокомолекулярных полимеров);

PEI - полиэтиленимин;

p-NA - донорно-акцепторная молекула – паранитроанилин;

pH - электрохимическая характеристика водных растворов, определяющая степень кислотности раствора (концентрации водорода в растворах);

РОРТ - производная политиофена;

por-Si - пористый кремний;

РТV - политиофенвинилен;

PVP - поливинилфенол;

RECVD - химическое газофазное осаждение;

SCB - изолированный сверхпроводниковый островок;

SCT - схема контроля зарядового состояния кубита, англ.: «the single Cooper pair transistor»;

SIS - структура «сверхпроводник - изолятор - сверхпроводник»;

SNS - структура «сверхпроводник - нормальный металл - сверхпроводник»);

TPD - транспортный слой ароматического диамина;

TCNQ - тетрацианхинодиметан - акцептор электронов;

ТЕСVD (или англ.: HWCVD) - химическое газофазное осаждение;

ТТF - тетратиафульвален;

VCА – винилацетат.

#### ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящяя монографии «Наноэлектроника» в 2-х книгах, а именно, книга 2 «Наноструктурированные материалы и функциональные устройства» написана авторами с целью создания учебно-научного материала в области наноматериалов и функциональных устройств наноэлектроники. Можно рассматривать данный материал как продолжение вводных знаний по нанотехнологиям и цифровым наноэлектронным компонентам, которые представлены в монографии «Наноэлектроника», книга 1 «Введение в наноэлектронные технологии» практически тем же авторским коллективом (за исключением скоропостижно ушедшей из жизни д.т.н., проф. Александры Николаевны Шмыревой).

В последние годы тематика нанотехнологий и наноматериалов находится неизменно научных приоритетов среди развитых индустриальных стран. Принято, и не без веских доказательств, считать, развитие нанотехнологии и наноматериалов является новой ЧТО индустриальной революцией. В ближайшие десятилетия степень использования нанотехнологий будет определять статус каждого развитого государства в мире.

Понимание этого есть на государственном уровне и в Украине. Так, в совместном Приказе Министерства образования и науки Украины и Национальной академии наук от 26 ноября 2009 года № 1066 / 609 «Об утверждении основных научных направлений и наиважнейших проблем фундаментальных исследований на 2009–2013 гг. в Украине» отдельной строкой внесены разделы 1.4.5. «Нанофизика и нанотехнологии» и 1.6.5. «Наноструктурные (нанодисперсные, нанокристаллические) материалы».

Наноматериалознание занимается синтезом и применением идей, направленных на понимание процессов в материалах наноустройств, созданием и производством новых материалов, более адекватных для применения в нанодиапазоне, с целью повышения конкурентности изделий благодаря применения наноструктурированнию материалов.

Отличие свойств нанострукторированных материалов от свойств конвенциональных материалов связаны с наличием размерных эффектов, как классического характера: проникание растворителей, электропроводность и теплопроводность; так и квантово-механических: туннелирование электронов, квантованность энергетических уровней и разпределение плотности состояний, роль спинов и т.п.

В результате непрозрачные материалы могут превратиться в прозрачные, инертные металлы приобретают каталитические свойства, порошки стабильных металлов становятся воспламеняемыми, точка плавления нанопорошков снижается, изоляторы могут приобрести электропроводящие свойства и др. Это определяет инновационный потенциал наноматериалов, а их первые практические приложения являются гарантией правильности сделанных прогнозов их важности.

Можно отметить два главных направления развития нанотехнологии и наноматериалов.

Первое – создание новых материалов с уникальными свойствами благодаря морфологическим особеностям этих материалов в наноразмерной области (обычно это диапазон размеров от 1 до 100 нм).

*Второе* направление – выяснение возможностей применения конвенциональных (или улучшенных конвенциональных материалов) для создания компонентов наноприборов с наноразмерами.

Достижения и особенно практическая реализация наноматериалов и наноприборов – это область острой конкуренции глобальных корпораций в экономике государств – в области обороны и безопасности. В то же время существующий опыт исследований и разработок указывает на необходимость: разработки стратегии развития нанотехнологии и наноматериалов; создания платформ для объединенного координи-рованного использования наличных научных, технологических и образовательных ресурсов; тесного сотрудничества государства с бизнесом.

Для успешного развития нанотехнологии и наноматериалов необходимы как благоприятная общественная атмосфера для наноинноваций, так и высокоразвитая нанонаука и комплексное обучение кадров в этих междудисциплинарных областях науки и разнообразных областях применения нанотехнологии и наноматериалов. Комплексные знания требуются и для создания интерфейсов между макро- и нано-(или микро-) компонентами, при создании био-наноустройств или при переносе знаний о живой или неживой природе в наноустройства.

Интегрированные наносистемы, естестственно, могут реализоваться при адекватном интерфейсе и тем самым получить новые или улучшенные функции системы. Это относится и к наноматериалам (нанолюминофоры для дисплеев, наносепараторы для электрических батарей, нанопокрытия для окон, солнечных панелей, нанопорошков, нанофильтров и мембран, наноструктурированных и нанопористых материалов, материалов с высокой теплопроводностью и устойчивостью, наносенсоров, добавок к косметическим и лекарственным средствам и многое другое).

Следует отметить прогресс в совместном использовании нанокомпонентов и систем с устройствами информационных технологий. Более того, очевидно взаимное влияние этих областей сегодня и переспективы будущих достижений. Это успехи компьютерного производства в направлении уменьшения размеров и энергопотребления, разширения функций, замены некоторых миниатюрных моделей управляющих информационных устройств с высокочувствительными сенсорными системами, использование самовосстановляющихся материалов в компонентах и создание безотказных информационных систем, и не на последнем месте – будущие прорывы в области квантовой информатики и квантовых компьютеров. Будут созданы адаптивные информационные системы, которые реагируют на изменения состояния окружающей среды, могут самодиагностироваться и работать безотказно.

Важный аспект наноматериалознания – это развитие не только технологических систем для производства, но и методов исследования, моделирования, метрологии и повышения качества наноматериалов, структур и устройств. Измерения должны быть с атомной точностью, а временное разрешение уже в ближайшем будущем может достигнуть тераили атосекунд.

В последные годы нанотехнологии и наноматериалы в областях, привлекающих внимание не только экспертов, стали широкомасштабным исследовательским и производственным направлением, в которое вкладывается много средств. Поэтому национальные программы развитых стран мира фокусируют правительственное и общественное внимание на эффективность расходуемых ресурсов.

Материал монографии обобщает некоторые, наиболее значимые, результаты исследований ведущих фирм, лабораторий институтов развитых стран мира, а также результаты исследований, полученные в Институте электроники Академии наук Болгарии и Институте прикладной электроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт».

Авторы искренне благодарны рецензентам за ценные замечания и рекомендации относительно совершенствования отдельных разделов рукописи, которые авторы учли во время ее доработки, что способствовало улучшению содержания монографии.

Особую благодарность авторы выражают сотрудникам лаборатории микро- и наноэлектронных полупроводниковых приборов Института прикладной электроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт» за помощь во время подготовки оригинал-макета рукописи, а также: к.т.н., доценту кафедры промышленной биотехнологии Татьяне Богдан за участие в написании раздела 7 рукописи; к.т.н., доценту кафедры микроэлектроники Анатолию Орлову и к.т.н., научному сотруднику этой же кафедры Виктории Коваль за ценные советы и замечания при обсуждении материала рукописи.

### ЧАСТЬ 1. МАТЕРИАЛЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ. ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Основными задачами наноматериаловедения являются:

- разработка новых и улучшение свойств традиционных материалов;

- развитие теоретических основ управления функциональными свойствами на основе физических моделей электронного, кластерного, атомарного типа;

- создание новых и совершенствование традиционных технологий производства и заданных характеристик материалов;

- изучение всего комплекса свойств: физических, химических, механических, электрических, магнитных, оптических, тепловых и др. в широком динамическом диапазоне;

- определение новых областей применения, разработка новых принципов конструирования с применением компьютерного моделирования.

К отличительным особенностям наноматериаловедения следует отнести:

- уменьшение характерных размеров морфологических единиц менее 100 нм, что приводит к сильному изменению всех физических свойств вещества;

- возрастание роли диффузионных и миграционных процессов, самоорганизация структуры, самосборка из отдельных атомов, молекул или их кластеров;

- применение наноматериалов обеспечивает качественные изменения не только в электронике, вычислительной технике, телекоммуникационных системах, но и в медицине, оборонной промышленности, экологической безопасности, образовании и др.

В настоящей части рассматриваются наноматериалы (наночастицы, нанослои, пленки, приповерхностные структуры, объемные наноструктурные материалы) с позиций методов их получения, свойств, техники исследования и аттестации, области применения.

#### Раздел 1. САМООРГАНИЗОВАНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Развитие нанотехнологии для создания устройств наноэлектроники связано с использованием новых явлений, к числу которых следует отнести явление самоорганизации на поверхности материала или в кристаллах с дефектами, что реализуется, например, при использовании радиационных методов воздействия на кристаллические структуры. Под самоорганизацией понимают самопроизвольное возникновение в системе новых пространственных и/или временных компонентов симметрии, включая трансляционные. Простейшие виды самоорганизации в неорганических материалах наблюдаются в процессе гетероэпитаксиального роста пленок, образования гетероструктур, сверхрешеток, управляемой кристаллизации аморфных сплавов и других процессов создания наноструктур и наноматериалов. Разумеется, эти явления не нарушают второго закона термодинамики и происходят в направлении уменьшения свободной энергии в системе.

В живых организмах и системах ситуация осложняется тем, что они не являются замкнутыми и равновесными. За счет обмена веществом, энергией и информацией с внешней средой и сброса в нее избытка энтропии самоупорядочение может осуществляться в гораздо больших масштабах по сравнению с неживой природой.

#### 1.1. Процессы самоорганизации в полупроводниках

К основным направлениям по радиационной самоорганизации можно отнести:

- обратимый процесс аморфизации – кристаллизации, например, при ионной имплантации, лазерном облучении, под действием частиц высокой энергии;

- радиационно-стимулированный процесс формирования упорядоченных в пространстве кластеров при внедрении в аморфные подложки ионов различных элементов для получения квантово-размерных упорядоченных структур.

Самоорганизованные наноразмерные структуры могут проявлять дополнительные уникальные свойства, например, повышенную стабильность и радиационную стойкость.

Для устройств наноэлектроники уже сейчас применяются системы с внедренными в пленку оксида кремния нанокристаллов кремния и германия, которые применяют в энергонезависимой памяти с длительным временем хранения и большой скоростью перезаписи информации. Одно из главных преимуществ памяти на нанокристаллах по сравнению с обычными устройствами на основе плавающих затворов состоит в использовании взаимно изолированных узлов хранения заряда вместо непрерывного поликремниевого слоя. Такой неоднородный плавающий затвор уменьшает потерю зарядов через дефекты в окисле, где происходит туннелирование. Кроме того, для улучшения работы памяти на основе плавающего затвора с нанокристаллами, могут быть использованы эффекты квантовой локализации, кулоновской блокады, распределенных дискретных ловушек в диэлектрическом слое.

Параметры памяти на нанокристаллах, например, ее производительность, сильно зависят от следующих факторов:

- возможности создания простым методом однородных, воспроизводимых и перестраиваемых структур;

- выбора технологии изготовления, обеспечивающей введение примеси, управление оксидом и минимизацию плотности состояний на границе диэлектрик/кремний, для формирования нанокристаллов в нужном месте подзатворного диэлектрика;

- структурных характеристик изолированных кластеров, которые влияют на потенциальную энергию захваченных электронов, эффективное экранирование канала, электрическую изоляцию хранимых зарядов.

Среди различных способов получения внедренного слоя нанокристаллов следует остановиться на методе ионно-лучевого синтеза. На поверхности кремниевой подложки создается тонкий эпитаксиальный слой Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, который подвергается высокотемпературному влажному окислению. При этом имплантированный германий скапливается на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. После удаления слоя высокотемпературного оксида верхний слой оксида выращивается при температуре 800<sup>°</sup>C в атмосфере сухого кислорода. Затем слой Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub> выращивается при температуре 650<sup>°</sup>C во влажной среде таким образом, что Ge проникает в область затвор – диэлектрик. Затем выращивается туннельный оксид и структура отжигается при температуре 900<sup>°</sup>C, что приводит к образованию преципитатов германия и формированию слоя нанокристаллов. Возможность ионно-лучевого синтеза применительно к элементам памяти на нанокристаллах расширена за счет синтеза в режиме сверхнизкой энергии порядка 1 кэВ.

Один из типов самосборки определяется образованием полупроводниковых островков в результате процесса гетероэпитаксии, который включает доставку атомов или молекул одного материала к поверхности подложки из другого материала с близкой структурой и значением параметра решетки.

Модельная система, которая иллюстрирует принципы и преимущества самосборки, - самособранный монослой. Он формируется на различных металлических и неорганических подложках при помощи связующих молекул или лигандов, таких как алкантиолы, сульфиды, дисульфиды, силоксаны. Связывание с поверхностью для тиолов, сульфидов и дисульфидов осуществляется посредством атомов серы. Среди самоорганизующих материалов для создания поверхностных периодических структур широко применяются пористые материалы. Наибольшее применение в нанотехнологии нашли пористый кремний, пористый оксид алюминия, трековые мембраны, синтетические опалы и ряд органических пленок.

# 1.2. Пористый и нанопористый кремний с управляемыми функциональными свойствами

Пористый кремний (ПК или *por*-Si) является уникальным материалом в плане своих геттерирующих, пассивирующих, просветляющих и оптических свойств. Этим объясняется все возрастающее число исследований на предмет микро – и оптоэлектронных применений ПК [1.1-1.10]. В плане применений, следует отметить, что до недавнего времени ПК привлекал внимание исследователей, главным образом, своими люминесцентными свойствами. Однако широкое изучение других его свойств открыло перспективы многочисленных других применений ПК: солнечные элементы, биотехнологические системы, оптоэлектронные устройства, сенсоры [1.11-1.23].

Из методов получения слоев ПК наиболее распространенными являются два метода: анодного электролитического травления монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты и химического травления [1.24-1.32]. Первый метод позволяет в широких диапазонах изменять свойства слоев пористого кремния, но и имеет несколько существенных недостатков, среди которых сложность совмещения со стандартной кремниевой технологией, неполное использование площади пластины, невозможность массовой обработки изделий [1.33-1.35]. Как известно, микроструктура определяет большинство физических свойств материала. В частности, многие свойства ПК определяются квантово-размерными эффектами. Но многообразие структур пористого кремния, которое зависит от состояния поверхности кремния, его уровня легирования, режимов анодирования или химического травления, состава травителей, не позволяет однозначно интерпретировать результаты многих исследователей [1.36 - 1.46].

# 1.3. Влияние технологических режимов получения на свойства пористого и нанопористого кремния

#### Механизмы роста пористого и нанопористого кремния.

При выращивании слоев пористого кремния во время анодной обработки в растворах плавиковой кислоты происходит образование узких "каналов травления", уходящих вглубь кремниевого образца. В ходе дальнейшего травления не только увеличивается длина этих пор, но и сами поры постепенно расширяются до тех пор, пока разделяющие их тонкие стенки не будут частично разрушены. В результате на поверхности кремниевого образца остается множество остатков этих стенок в виде нитей, расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности или в направлении кристаллографических осей. Толщина таких нитей в большинстве своем не превышает единиц нанометров, что обусловливает возникновение в них ряда квантово-размерных эффектов, в частности увеличение ширины запрещенной зоны и, как следствие, возможность возбуждения фотолюминесценции в видимой области спектра.

В основе большинства современных теорий образования *por*-Si, попрежнему, лежит идея о вытравливании в кремнии нитевидных пор [1.12, 1.47 – 1.48]. При более детальном изучении этого процесса возникли, как минимум, две проблемы. Во-первых, нужно было понять причины образования на исходной однородной поверхности монокристаллического кремния участков более интенсивного травления, обусловливающих зарождение пор. Во-вторых, требовалось объяснить преимущественное растворение кремния вглубь подложки, а не в стороны. Кроме того, в технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей представляет интерес использование его полифункциональных свойств и особенности его образования на текстурированной поверхности.

Что касается начального этапа порообразования, то исходно предполагалось, что зарождение пор связано с растравливанием имеющихся на поверхности монокристаллического кремния нарушений кристаллической структуры (выходов дислокаций, включений, примесей и т.п.) [1.49, 1.50]. При химическом или электролитическом травлении таких поверхностей на них легко образуются так называемые ямки травления.

Однако известно, что пространственные масштабы этого явления (микрометры) совершенно не сопоставимы с масштабами кремниевых фрагментов, образующихся при "выращивании" *por*-Si (единицы нанометров). Хорошо известно также, что *por*-Si образуется на кремнии как *p*-, так и *n*-типа проводимости с самыми разными уровнями легирования. В последнее время наметился ряд новых подходов к проблеме зарождения пор. Прежде всего, это теоретические работы, показывающие возможную нестабильность плоской границы раздела полупроводник/электролит по отношению к малым возмущениям, возникающим в процессе электролиза [1.51]. Предполагается, что оптимальная длина волны этих возмущений определяет собой порядок величины расстояний между порами [1.52]. Ряд авторов связывают начальный этап порообразования с выделением газообразного водорода при электролитическом растворении Si, который образуется при окислении соединений двухвалентного кремния ионами водорода [1.53-1.58].

Существуют многочисленные методы получения *por*-Si с использованием не электролитического, а чисто химического (окрашивающего) травления кремния. Для этого в состав травителя наряду с НF вводится сильный окислитель. Наиболее часто для получения пористого кремния используют составы: HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O; NaNO<sub>2</sub> + HF + уксусная кислота + глицерин с различной концентрацией компонентов [1.52, 1.56]. В этих условиях доокисление ионов Si<sup>2+</sup> до Si<sup>4+</sup> происходит уже не ионами водорода, а более сильными окислителями и, соответственно, без выделения водорода.

Число работ, посвященных второму этапу образования *por*-Si - росту пор вглубь кремниевой подложки - в настоящее время очень велико [1.57-1.66]. Во многих публикациях разрабатывается идея о «схлопывании» областей пространственного заряда при утончении стенок пор, т. е. об исчезновении в них свободных носителей заряда [1.67-1.69]. Соответственно увеличивается электрическое сопротивление стенок пор, и именно поэтому процесс травления локализуется преимущественно на дне пор, приводя к их углублению. Следует, однако, заметить, что удвоенная ширина области пространственного заряда кремния обычно составляет величины порядка десятых долей микрометра, в то время как поперечный размер остатков стенок пор не должен превышать десятка нанометров.

Все сказанное свидетельствует о том, что рассматриваемая проблема все еще находится в процессе обсуждения, а существующие теории порообразования многообразны, сложны и противоречивы. Очевидно, что понимание механизмов образования *por*-Si невозможно без учета конкретных химических свойств кремния. Об этом свидетельствуют, в частности, многочисленные попытки получения других пористых полупроводников, которые, однако, не дали пока реальных подтверждений того, что в их свойствах проявляются квантово-размерные эффекты.

Если обратиться к ранним работам Тернера [1.46] и его последователей, изучавших механизмы образования *por*-Si, то нетрудно заметить, что авторы ставили во главу угла не столько полупроводниковые, сколько химические свойства кремния. Учитывалась неустойчивость образующихся при анодном окислении кремния ионов Si<sup>2+</sup> и их последующее диспропорционирование (взаимный обмен электронами) с образованием вторичного кремния, преимущественно аморфного, и ионов Si<sup>4+</sup>. Речь, таким образом, шла не только о вытравливании пор в объеме кремниевой подложки, но и о наращивании нового аморфного или нанокристаллического слоя на ее поверхности. Тем не менее, в дальнейшем реакции диспропорционирования рассматривались только в качестве побочного процесса, поясняющего, например, причину нахождения в составе *por*-Si аморфной фазы или защиту стенок пор от растравливания в стороны.

#### Химические процессы при образовании пористого кремния.

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие на поверхности кремния при его электролитическом или химическом травлении, и, прежде

всего, – возможность вторичной кристаллизации кремния в результате диспропорционирования ионов Si<sup>2+</sup>. Как электролитическое, так и химическое травление кремния во многом аналогичны. Это многостадийные процессы, которые могут быть представлены большим количеством последовательных и параллельных реакций. Основными являются две последовательно протекающие реакции. Первая из них непосредственно связана с переносом заряда через межфазную границу кремний/раствор и протекает с участием дырок  $h^+$ . В ионной форме эта реакция может быть записана как [1.46, 1.52]

$$\mathrm{Si} + 2h^+ \rightarrow \mathrm{Si}^{2+}.$$
 (1.1)

Образующиеся при этом ионы Si<sup>2+</sup> малоустойчивы. Поэтому в дальнейшем они или окисляются, например, ионами водорода [1.47, 1.34]

$$Si^{2+} + 2H^+ \rightarrow Si^{4+} + H_2,$$
 (1.2, a)

или участвуют в реакции диспропорционирования по схеме [1.47, 1.34, 1.23]

$$Si^{2+} + Si^{2+} \rightarrow Si + Si^{4+}$$
. (1.2, 6)

В результате реакции (1.2, б) образуется вторичный атомарный кремний в количестве, равном половине участвующих в этой реакции ионов кремния, а вторая его половина связывается присутствующими в растворе ионами F<sup>-</sup>, образует прочные комплексные ионы  $[SiF_6]^{2^-}$  и в таком виде переходит в раствор. Реально обе вторичные реакции (1.2, а) и (1.2, б) протекают параллельно. Доля каждой из них определяется конкретными условиями эксперимента.

Среди большого многообразия полупроводниковых материалов только кремнию присуща реакция диспропорционирования его ионов с их взаимным обменом электронами и превращением в нейтральный атом и ион с повышенной валентностью. И это является определяющим химическим фактором, выделяющим кремний из числа других полупроводников и способным обеспечить формирование пористого слоя.

Наиболее близкий по свойствам германий также может растворяться с образованием двух- и четырехвалентных ионов. Однако соединения двухвалентного германия менее устойчивы, чем двухвалентного кремния, и возможная в принципе реакция их диспропорционирования полностью подавляется окислением ионов  $\text{Ge}^{2+}$ .

Рассмотрим первую стадию (зарождение пор) при электролитическом образовании *por*-Si. Непосредственно после приложения к электролитической ячейке внешнего напряжения и в отсутствии поверхностных дефектов начинается равномерное (изотропное) растворение кремния в соответствии с реакцией (1.1) и накопление ионов Si<sup>2+</sup>. Образование *por*-Si на этой начальной стадии отсутствует.

Это так называемый «инкубационный» период, наблюдающийся в экспериментах. Образующиеся по реакции (1.1) ионы  ${\rm Si}^{2+}$  могут адсорбироваться поверхностью кремния в местах их образования или могут диффундировать в растворе в виде комплексных ионов  $[{\rm SiF}_4]^{2-}$  и адсорбироваться на некотором расстоянии от места их образования. Затем вступают в силу реакции (1.2, а) и (1.2, б). Реакция диспропорционирования требует, чтобы два иона  ${\rm Si}^{2+}$  обменялись своими зарядами.

Известно, что вероятность обмена зарядами между отдельными ионами или содержащими их молекулами значительно больше в случае адсорбции их на твердых проводящих поверхностях, чем в случае, когда они находятся в растворе.

Это связано с тем, что в первом случае благодаря наличию свободных носителей заряда в твердой фазе возможен прямой обмен зарядами между частицами, расположенными достаточно далеко друг от друга. В растворе же необходимо предварительное непосредственное сближение частиц и, кроме того, преодоление потенциальных барьеров, связанных с деформацией или удалением окружающих частицы сольватных оболочек.

Таким образом, диспропорционированию подвергаются ионы, адсорбированные поверхностью кремния. Вторичные нейтральные атомы кремния, образующиеся по реакции (1.2, б), также изначально оказываются адсорбированными поверхностью кремниевой подложки.

При этом на поверхности кремния образуются своеобразные начальные дефекты – «лишние» поверхностные атомы кремния. Концентрация атомов, повторно кристаллизующихся в течение одной секунды на поверхности кремниевой подложки, сопоставима или превышает поверхностную концентрацию исходной решетки.

В этих условиях вновь образующиеся атомы кремния не имеют реальной возможности равномерно достраивать кристаллическую решетку исходного кремния. Более вероятным становится хаотическое распределение вторичных атомов кремния по поверхности подложки, в том числе, с образованием агрегатов, состоящих из нескольких атомов вторичного кремния [1.52]. Эти новообразования могут снова растворяться в соответствии с реакцией (1.1).

Однако в результате квантово-размерного расширения запрещенной зоны их электрическое сопротивление может оказаться много больше, чем сопротивление исходного кремния, что увеличивает устойчивость кремниевых агрегатов к растворению.

Таким образом, на поверхности кремния возникают статистически распределенные островки с повышенной устойчивостью к растворению (поверхностные нанокристаллиты). Тем самым обеспечивается первая ста-

дия образования пористого кремния – возникновение поверхностных неоднородностей квантово-размерного масштаба. В дальнейшем кремний будет растворяться преимущественно в промежутках между нанокристаллическими агрегатами, т. е. начнется образование и углубление пор (рис. 1.1).

Одновременно с образованием пор продолжается нарастание вторичного кремния на всей поверхности *por*-Si, в том числе на стенках пор. Его высокое удельное сопротивление в тонких стенках пор обеспечивает повышенную устойчивость стенок пор к растворению и способствует росту крупных пор вглубь подложки.

Осаждение вторичного кремния на стенках пор также происходит в виде отдельных разрозненных агрегатов, что позволяет образовываться мелким боковым ответвлениям пор.

Таким образом, согласно нашим представлениям, в *por*-Si образуются две системы пор: крупные «магистральные» поры микрометровой ширины, идущие вглубь подложки на десятки микрометров и хорошо видимые в оптические микроскопы, и значительно более короткие «нанопоры», ответвляющиеся от крупных пор. Косвенным подтверждением возможности образования вторичных кремниевых агрегатов с кристаллической структурой (нанокристаллитов) является получение люминесцирующих в видимой области спектра пористых слоев на подложках из аморфного кремния.



Рис. 1.1. СЭМ фотография поверхности кремния с различным удельным сопротивлением: (A) 0,3, (B) 1,0, (C) 4,5, (D) 10 Ом см после процесса анодирования (20 мА/см<sup>2</sup>, 10 мин)

#### Структура и химический состав слоев пористого кремния.

Как показали проведенные комплексные исследования свойств пористого кремния, полученного методом анодирования, и нанопористого кремния, изготовленного химическим методом путем обработки в водных растворах плавиковой и азотной кислот, они отличаются по многим свойствам [1.70 - 1.72]. Управление функциональными свойствами этих материалов в широких пределах обеспечивается путем изменения составов травителей и технологических режимов:

- плотности анодного тока и времени травления электрохимическо-го метода;

- времени травления химического метода.

Исследование структуры, толщины слоев нанопористого кремния и фотолюминисценции показало, что все образцы, независимо от площади пористого кремния характеризовались высокой однородностю слоев химического пористого кремния, что существенно отличается от слоев, полученных электрохимическим травлением. Толщина полученных слоев пор кремния – ультратонкая, размером меньше 20 нм.

Структура поверхности слоев пористого кремния, полученная с помощью атомносилового микроскопа (ACM), представена на рис. 1.2, a. Видно, что пористый кремний имеет упорядочненную структуру и строго повторяет морфологию чистого кремния (рис. 1.2,  $\delta$ ), создавая поры по всему рельефу поверхности подложки.



Рис.1.2. Структура поверхности нанопористого кремния (*a*) и монокристаллического кремния (б), полученная с помощью АСМ - площадь сканирования 1х1мкм

Для детального изучения отдельных пор пористого кремния использовался метод сканирующей тунельной микроскопии. Оценка толщины слоя показала, что она меньше 20 нм, что хорошо коррелирует с высотой столбцов, которые наблюдаются АСМ. Между образцами, полученными при одинаковых условиях, не наблюдается видимого отличия в структуре поверхности. Для слоя пористого кремния, полученного методом электрохимического травления наблюдается значительное увеличение размеров и округлая форма новообразований.

Образцы с нанопористым кремнием изучались на системе для исследования поверхности LAS-2000 фирмы «Riber» методом Оже - электронной спектроскопии с использованием спектрометра типа «цилиндрическое зеркало». Спектры регистрировались с энергетическим разрешением 3,4 эВ на самописце и в дальнейшем обрабатывались на ЭВМ для рас-

ем 3,4 эВ на самописце и в дальнеишем обрабатывались на ЭВМ для расчета количественного состава и построения профилей по глубине.

Расчет количественного элементного состава поверхностных слоев осуществлялся по формуле:

$$C_{i} = \frac{\frac{I_{i}}{K_{i}}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{I_{i}}{K_{i}}}, \qquad (1.3)$$

где:  $C_i$  - концентрация *i*-го элемента в атомных процентах;  $I_i$  - интенсивность линии *i*-го элемента;  $K_i$  - коэффициент объемной чувствительности *i*-го элемента; *n* - количество всех элементов.

Энергия первичного электронного пучка составляла 3 кэВ, а ток зонда –  $5 \times 10^{-7}$  А. Информация снималась с поверхности 100х100 мкм. Для изучения распределения элементов по глубине поверхность исследуемых образцов подвергалась бомбардировке ионами аргона (ионное травление) с энергией 4 кэВ. Скорость травления составляла 3 нм/мин.

При выращивании слоя нанопористого кремния на поверхности монокристаллического кремния изменяется как содержание, так и профиль распределения кислорода и оксидированного кремния (рис. 1.3 - 1.5). Кроме этого, существенно возрастает содержание водорода в приповерхностной области, что обеспечивает значительное снижение рекомбинационных центров.

На рис. 1.6 и 1.7 показаны изображения поверхности полированного и пористого кремния, сформированного электрохимическим методом. Эти снимки были получены при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

По этим снимкам можно определить, что во время процесса анодирования полированной кремниевой пластины происходит структурирование ее поверхности. Так, на снимке полированного кремния (рис 1.6), перепад высот составляет 24 нм. В то же время на снимках пористого кремния перепад высот составляет 182 нм (рис. 1.7).

Структура на поверхности полированного кремния образовалась в процессе полировки как следствие воздействия абразивных частиц на поверхность пластины.



Рис. 1.3. Содержание элементов в атомных процентах, Si нанопористый, d = 9нм.



Рис. 1.4. Содержание элементов в атомных процентах, Si нанопористый, d = 5нм



Рис. 1.5. Содержание элементов в атомных процентах, монокристаллический кремний



Рис. 1.6. СТМ снимок поверхности полированного кремния, размер площади сканирования 60×60 нм, перепад высот 24 нм



Рис. 1.7. СТМ снимок поверхности пористого кремния, перепад высот 182 нм

В процессе электрохимической обработки происходит травление кремния, что приводит к увеличению высот рельефа поверхности пластины. Как для пористого кремния, так и нанопористого кремния определяющим моментом в процессе роста на поверхности кремниевой подложки является состояние механических напряжений. Скорость формирования указанных слоев резко возрастает с повышением уровня механических напряжений.

Химический состав пористого кремния определялся с помощью метода лазерной масс-спектроскопии. Исследование проводилось дважды на одном участке поверхности. При снятии первой пробы можно определить химический состав непосредственно поверхности слоя пористого кремния. Вторая проба определяет состав нижележащих слоев. Результаты исследования представлены в табл.1.1.

Химический	Полированный кремний		Пористый кремний	
элемент	1-я проба, %	2-я проба, %	1-я проба, %	2-я проба, %
Н	0.54	0.55	0.90	0.896
Si	99.3	99.3	98.2	99.1
D	0.04	0.03	0.004	-
С	0.04	0.06	0.35	0.004
S	0.04	-	0.036	-
Al	0.04	0.06	-	-
Cu	-	-	0.51	-

Таблица 1.1 - Химический состав слоя пористого кремния [1.71-1.73]

Особый интерес представляет увеличение концентрации водорода, что свидетельствует об образовании химических связей Si-H.

#### Геттерирующие и пассивирующие свойства.

Пористые слои в кремнии, создаваемые методом химического или электрохимического травления, эффективный геттер для атомов тяжелых металлов на пластинах монокристаллического материала. Чрезвычайно развитая внутренняя плоскость поверхности пористого кремния (порядка сотен м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>), а также большая концентрация оборванных связей содействует накоплению на поверхности примесных атомов и их хемосорбции с энергией активации высвобождения порядка 2 эВ. Во время отжига благодаря увеличенной подвижности поверхностных атомов кремния происходит их миграция в направлении от вершин к впадинам. При этом сравнительно большой поток кремниевых атомов по направлению к порам на кремниевой поверхности может вызывать проникновение части их в объем кремния и миграцию внутрь пластины благодаря градиенту концентрации. Этот процесс ускоряется при повышении температуры и протекает более интенсивно, когда движение атомов по поверхности ограничено. Это происходит, например, когда поверхность покрыта какой-нибудь физически адсорбированной пленкой, например, пленкой металла.

Таким образом, проникновение неравновесных атомов кремния в межузельном положении внутрь кремниевой пластины может содейство-

вать эффективному протеканию процессов высвобождения металлической примеси.

В процессе травления пористого кремния на поверхности создается частично окисленный слой, обогащенный водородом. При нагревании такой поверхности в контакте с алюминием водород высвобождается, например, путем следующей реакции:

$$\operatorname{SiO}_2(\dots H, OH...) + 2AI \to Al_2O_3 + Si + 2H\uparrow.$$
(1.4)

Атомарный водород, который высвобождается в процессе реакции (1.4), проникает внутрь кремниевой пластины, где он может эффективно пассивировать дефекты на границах зерен и в объеме, уменьшая рекомбинацию неосновных носителей заряда.

Таким образом, повышенная активность в удалении примесных атомов структуры на основании пористого кремния со слоем алюминия может быть связанной, во-первых, с эффективной эмиссией кремниевых межузельных атомов из геттерной области. Это обусловливает высвобождение узловой примеси и перевод ее в подвижное межузельное положение, а также и высвобождение атомов металла с преципитатов и комплексов с другими элементами. Во-вторых, увеличенная эффективность геттерирования в слоях пористый кремний-алюминий может быть вызвана эмиссией атомарного водорода, который пассивирует дефекты, уменьшая, таким образом, концентрацию рекомбинационных активных центров.

Водород может проникать в Si на достаточно большую глубину при комнатной и даже более низкой температуре, при этом он эффективно взаимодействует с дефектами кристаллической решетки [1.23, 1.33, 1.49]. В p-Si наиболее эффективными ловушками являются мелкие акцепторные примеси, радиус захвата водорода на которые столь велик (~ 4нм), что они образуют нейтральные пары водород – мелкий акцептор. Известно, что водородная пассивация поверхности кремниевых нанокристаллов является термически и химически нестабильной. В результате неконтролируемого изменения химического состава пористого слоя происходят непрогнозируемые изменения оптических свойств материала [1.83 - 1.88]. Это затрудняет получение адекватных и воспроизводимых данных относительно строения пористого кремния во взаимосвязи с его люминесцентными и оптическими свойствами.

Для стабилизации физических и оптических характеристик пористого Si часто применяют окислительные процессы путем модификации состава электролита, в котором формируют пористый Si [1.89, 1.91]. Известно, что пары воды являются основным окисляющим агентом, входящим в состав окружающей атмосферы, по отношению к поверхности Si, покрытой SiH<sub>x</sub>-группами. Образование естественного оксида при комнатной температуре протекает по механизму диссоциативной адсорбции. В результате образуются в основном поверхностные группы Si-OH(D) и Si-H(D). Учитывая значительный изотопный сдвиг частот колебаний связей Si-D относительно Si-H, исследование взаимодействия пористого Si с тяжелой водой может служить информативным методом оценки химической стабильности пористого слоя [1.63].

Анодную реакцию растворения кремния можно представить в следующем виде:

$$Si - SiF_2^5 + 6HF = SiF_2^5 + SiF_6^{2-} + H_2 + 4H^+ + 2e^-.$$
 (1.5)

Потенциал реакции (1.5) рассчитан с учетом энергии сублимации кремния, которая равна 112 ккал/моль:

$$\mathbf{E} = 0.187 - 0.1182 \text{pH} - 0.17731 \text{g[HF]} + 0.02951 \text{g} \{ [\text{SiF}_6^{2-}] p_{\text{H2}} \}.$$
(1.6)

Учет водородной пассивации поверхности позволил рассчитать потенциал образования анодного окисла кремния и определить потенциал перехода от формирования пористого Si к полирующему травлению. Эти два процесса описываются соответственно следующими реакциями:

$$SiH_{2}^{5} + 2H_{2}O = SiO_{2} + 4H_{+} + H_{2} + 4e^{-},$$
 (1.7)

$$E = 0.379 - 0.0591pH + 0.01481gp_{H2}, \qquad (1.7a)$$

$$SiF_6^{2-} + H_2 + 2H_2O = SiO_2 + 6HF + 2e -,$$
 (1.8)

$$E = 0.56 + 0.1173 \lg[HF] - 0.0295 \lg\{[SiF_6^{2}]p_{H2}\}.$$
 (1.8a)

Адекватность описания реакций, протекающих при анодном растворении кремния в водных растворах HF, подтверждается *in situ* исследованиями Фурье-спектров. Так, установлено, что связи Si-O-Si появляются на поверхности кремния при потенциале 0.7 В (относительно водородного электрода) при анодном растворении Si в HF. При меньших потенциалах поверхность характеризуется только водородной пассивацией. Установлено, что стабильность физических и химических свойств пористого кремния зависит от химического состава поверхности кремниевых нанокристаллов [1.76, 1.82].

# Электрофизические и оптические свойства пористого и нанопористого кремния.

На основе различий в структуре пористого кремния и в процессах формирования в нем областей, обедненных носителями тока, проведена классификация электрических свойств пористого материала. Показано, что

пористый кремний может быть условно классифицирован на несколько групп, каждая из которых обладает своим набором отличительных свойств. Многообразие электрических свойств пористого кремния и его контактов с металлическим электродом и кремниевой подложкой приводят к экспериментально наблюдаемому широкому набору характеристик многослойных структур с пористыми слоями [1.23, 1.33, 1.49, 1.61 - 1.82].

Известно, что *por*-Si, в зависимости от режимов электрохимической обработки, степени легирования исходного кремния донорными или акцепторными примесями, состава электролита и т. д., может иметь широкий диапазон пористости от 2 до 85%. Очевидно, что пористый материал с объемом пор в несколько процентов и *por*-Si с максимальной пористостью неизбежно отличаются друг от друга не только структурными, но и оптическими, люминесцентными и электрическими свойствами.

В настоящее время достаточно убедительно доказано, что в процессе порообразования вокруг каждой поры могут возникать обедненные носителями заряда области. В качестве причин образования обедненных областей обычно рассматриваются три: захват носителей заряда ловушками на поверхности пор, уход примесных атомов в электролит или на стенки пор и пассивация примесных атомов водородом. Обеднение носителями заряда в рассматриваемых областях может быть значительным, вплоть до перехода к состоянию с собственной проводимостью. Обедненные области могут достаточно далеко распространяться вглубь кремниевой матрицы вследствие высоких значений коэффициента диффузии водорода.

Перенос носителей заряда в *por*-Si в значительной степени зависит от величины пористости, диаметра пор, размеров обедненных областей, от эффективности процессов захвата носителей заряда на ловушки и т. д.

К первой группе относится пористый материал, у которого обедненные области или отсутствуют, или слабо выражены. Величина удельного сопротивления *por*-Si возрастает в 1.2-2,4 раза относительно исходной кремниевой подложки; *por*-Si этой группы в отличие от пористых слоев других групп не чувствителен к изменению влажности и присутствию полярных молекул.

Следующую группу образуют пористые структуры, у которых крупные поры далеко отстоят друг от друга и поэтому обедненные области вокруг пор не перекрываются. Удельное сопротивление *por*-Si 2-й группы превышает удельное сопротивление исходного кремния в 8-12 раз и связано с переносом носителей заряда по низкоомным не обедненным участкам кремниевой матрицы.

В пористых структурах с сильно развитой сетью мелких пор и имеющих относительно невысокий показатель пористости (менее 40-50%) обедненные области соседних пор (за счет малого расстояния между стенками пор) перекрываются. Монокристаллический остов представляет собой кораллообразную структуру, состоящую из областей с различной степенью обеднения, а в предельном случае – из кремния с собственной проводимостью. Удельное сопротивление *por*-Si этой группы резко возрастает (~10<sup>4</sup> Ом·м) по сравнению с уже рассмотренными случаями, дрейф носителей заряда осуществляется по высокоомной кремниевой матрице и может сопровождаться явлением кулоновского отталкивания от заряженных стенок.

Зависимости проводимости *por*-Si от температуры обладают активационным характером с различной энергией активации (0,65-0,75 эВ для интервала 300–500 К), что связано с флуктуацией потенциального рельефа. Сопротивление пористого кремния зависит от режима анодной обработки и с ростом плотности тока анодирования оно возрастает (рис. 1.8).

Для кремния с высокой пористостью (более 40-50%) структура материала, а, следовательно, и характер проводимости претерпевают значительные изменения. Такой *por*-Si представляет собой совокупность кремниевых нанокристаллитов с различной фрактальной размерностью, находящихся в пористой матрице сложного химического состава.



Рис. 1.8. Зависимость сопротивления пористого кремния от плотности тока анодирования

Нанокристаллиты кремния размерами от единиц до десятков нанометров являются областями кремния, не подвергнутыми растворению и окруженными продуктами электрохимических реакций. При размерах кристаллитов менее 15-20 нм начинают возникать квантово-размерные эффекты, приводящие к квантованию энергетического спектра носителей заряда, увеличению ширины запрещенной зоны до 1,7-3,4 эВ и к уменьшению диэлектрической проницаемости.

Носители заряда в системе с высокой пористостью оказываются локализованными, что приводит к аномально высокому удельному сопротивлению *por*-Si, достигающему 10<sup>9</sup> Ом·м. Температурные зависимости темновой проводимости образцов *por*-Si этой группы в области комнатных температур имеют активационный характер, энергия активации возрастает по мере увеличения пористости (40-70%) от 0,32 до 0,85 эВ. Проводимость в такой структуре может осуществляться по делокализованным состояниям в матрице (близкой по свойствам к a-Si:H), окружающей кристаллиты, и при помощи межкристаллитных перескоков. Нанокристаллиты кремния подвержены процессам обеднения, концентрация носителей заряда в них  $10^{22}$ - $10^{25}$  м<sup>-3</sup>, однако величина проводимости уже определяется не столько концентрацией носителей заряда, сколько характером переноса. Здесь в ряде случаев опущены такие важные моменты, как трехкомпонентная структура *por*-Si (кремний + поры + (продукты электрохимических или химических реакций)), зависимость проводимости *por*-Si от присутствия ионов на поверхности пор, наличие ловушек в материале, которые в рам-ках каждой группы могут оказывать определенное влияние на характер переноса носителей заряда.

Однако целью данного раздела являлось описание общих закономерностей в поведении электрических свойств пористого материала, и поэтому детальное обсуждение этих явлений здесь не проводится. Кроме того, следует учитывать, что в силу неоднородности процессов анодного травления возможно появление в *por*-Si локальных областей, относящихся к соседним группам, а также появление слоев *por*-Si с разными электрическими свойствами по толщине. Влияние технологии на свойства пористого и нанопористого кремния столь велико, что приводит к широкой гамме модификаций этого материала.

#### Методы контроля пористости пленок пористого кремния.

Известны два метода контроля пористости *por*-Si (ПК) – *гравиметрический* и *оптический*. Поскольку оптический метод контроля требует использования сложного оборудования, то в данной работе применяется гравиметрический метод, хотя измерения при этом проигрывают в точности. Достоинством гравиметрического метода является широкий диапазон измеряемой пористости при большой вариации толщины слоя ПК.

Для всех экспериментальных условий образцы взвешивались до анодной реакции ( $m_1$ ), после анодной реакции ( $m_2$ ) и после удаления слоя пористого кремния ( $m_3$ ) в растворе *IN* NaOH. Измерение массы пластины производилось на весах модели ВЛР–200. Пористость ПК вычислялась по формуле:

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} 100\% .$$
 (1.9)

Экспериментальные исследования позволили установить влияние пористости материала и размеров нанокристаллитов на структурные,

электрофизические, оптические, фотоэлектрические и температурные свойства пористого кремния.

Метод термо-ЭДС позволяет изучить механизмы проводимости и динамику изменения типа носителей заряда по температурным зависимостям изменения термоэдс (рис. 1.9). Ход изменения термоэдс показывает, что пленка ПК имеет *p*-тип проводимости (как и исходная подложка), но концентрация примесей в ней ниже. Увеличение пористости приводит к повышению проводимости для вертикальных гетероструктур (рис.1.10).



Рис. 1.9. Температурные изменения термо-ЭДС монокремния до анодирования: (1) и пленки пористого кремния с пористостью 45% (2)



Рис. 1.10. Температурные зависимости токов планарных (3) и вертикальных (1, 2) структур с различным значением пористости: 1, 3 - 45%; 2 - 52%

Фотоэлектрические характеристики пористого кремния, полученного методом анодирования, также зависят от величины пористости (рис. 1.11, 1.12). Повышение фоточувствительности с ростом пористости объясняется уменьшением коэффициента отражения света от более развитой

поверхности. На границе распределения пористый кремний – монокристаллический кремний возникает гетеропереход.

Изменение ширины запрещенной зоны происходит благодаря наличию квантово-размерного эффекта. Этот эффект приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, подтверждением чему может быть наличие фотолюминесценции пористого кремния [1.73, 1.75, 1.92-1.94].



Рис. 1.11. Зависимость относительного изменения фототока гетероструктур от уровня освещенности при U=10B: *а* - пористость 52%, *б* - пористость 45%



Рис. 1.12. Зависимость относительного изменения фототока планарной структуры от уровня освещенности при U=10B, пористость 45%

Для пористого кремния проводимость и фоточувствительность выше по сравнению с нанопористым кремнием, полученным химическим методом (рис.1.13), что обусловлено отличием механизма переноса носителей заряда и оптическим поглощением. Все пленки характеризуются несимметричными вольт-амперными характеристиками, что обусловлено наличием потенциальных барьеров в структуре пленок на границе морфологических переходов и неомичностью контакта Ti-Ni. Для гетероструктур наблюдается диодная характеристика, прямая ветвь которой описывается законом  $I_{np}$ ~exp(eU/mkT), где коэффициент неидеальности m находится в пределах от 1 до 4 и зависит от уровня пористости. Коэффициент выпрямления при *U*=1 В для p=45% составил 164,1; для p=52% был равен 110,2 и для для p=55% равен 56,0 (рис. 1.14).

Повышенные обратные токи у образцов с высоким уровнем пористости возможно протекают вследствие более глубокого проникновения атомов металла вглубь слоя ПК по порам и токов утечки по поверхности. Обработка полученных ВАХ проводилась в рамках модели двух барьеров. Учитывалось как выпрямление на контакте Ті/ПК (НПК), так и существование выпрямляющего перехода ПК (НПК)/МК. Эффективная работа этого гетероперехода основана на различиях материалов по ширине запрещенной зоны и величине концентрации носителей заряда.



Рис. 1.13. Семейство вольтамперных характеристик пленок пористого (*a*) и нанопористого кремния (б) при различных уровнях освещенности: 1 - 20000 лк, 2 - 15000 лк, 3 - 8000 лк, 4 - 5000 лк, 5 - 3000 лк, 6 - 2000 лк, 7 - 1500 лк, 8 - темновой режим

При подаче положительного потенциала на подложку диод оказывается включенным в прямом направлении, и имеет место инжекция дырок из сильно легированной подложки в ПК (НПК), для которого характерна малая концентрация носителей заряда.

Для гетеропереходов *por*-Si – с-Si установлено снижение фоточувствительности с ростом плотности тока анодирования.

Это связанно с увеличением коэффициента отражения пористого кремния в длинноволновой области спектра с ростом размера пор. При этом увеличивается и сопротивление слоев пористого кремния (рис. 1.14). Максимальный коэффициент фоточувствительности достигнут при плот-

ности тока анодирования 0,5 мА/см<sup>2</sup>. Сублинейный участок на ВАХ обусловлен образованием оксидного слоя на пористом кремнии, что обнаружено при исследовании Оже – спектров пористого кремния.

Установлено влияние размера нанокристалла на электрофизические и фотоэлектрические характеристики гетеропереходов.



Рис. 1.14. ВАХ гетеропереходов монокремний ПК: 1 - p=45%, 2 - p=52%, 3 - p=55%



Рис. 1.15. Люкс-амперные характеристики пленок нанопористого кремния с различным размером нанокристаллов: 1- 18 нм, 2 - 15 нм, 3 - 11 нм, 4 - 9 нм, 5 - 3 нм, 6 - 35 нм, 7 - 38 нм, 8 - 40 нм
Для образцов с толщиной пленки НПК в диапазоне 3-18 нм характерны нелинейные вольтамперные характеристики, причем с ростом толщины НПК в диапазоне 3-15 нм наблюдается рост сопротивления пленки и соответственно уменьшение тока при прямом смещении. Затем в интервале толщин 15-35 нм происходит уменьшение сопротивления пленок НПК, что обусловливает рост тока прямого смещения. Дальнейшее повышение толщины в интервале 35 - 45 нм приводит к уменьшению тока [1.23, 1.95].

Такое поведение проводимости гетероперехода связано со структурными изменениями пленки НПК, что подтверждается зависимостью спектров фотолюминесценции от толщины пленки НПК.



Рис. 1.16. Вольт-амперные характеристики структуры металл-Si-por-Si-металл для разных концентраций травителя ЗНNO<sub>3</sub> :HF:xH<sub>2</sub>O – *a* и разного времени травления – *б* 

Люкс-амперные характеристики полученных образцов имеют два участка: линейный и сублинейный, который практически выходит на насыщение при освещенности выше 10000 лк. Максимальная фоточувствительность характерна для образцов с толщиной нанослоя 15 - 18 нм (рис. 1.15), что хорошо коррелирует с результатами эксперимента по фотолюминесценции. Для создания контактов использовались алюминий, индий, медь, титан – никель. Изменение барьерных свойств металл – пористый кремний естественно отражалось на электрофизических характеристиках диодных структур. Высоким значением коэффициента выпрямления (300 -350) обладали диодные структуры с индиевым контактом [1.95]. Следует отметить, что изменение состава травителя, концентрации раствора приводит к изменению динамики роста слоя нанопористого кремния, уровня пористости, соотношения размеров нанокристаллитов и пор, химического состава и профиля распределения основных примесей.

Установлено, что наклон прямой ветви вольтамперной характеристики зависит от степени пористости кремния и увеличивается с ростом времени травления и концентрации травильного раствора (рис.1.15 и 1.16).

#### Фотолюминесценция и оптические характеристики.

Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ пористого кремния проводилось с помощью призменного монохроматора ИКС-12. Методика измерений приведена в работе [1.49, 1.77].



Рис. 1.17. Спектр фотолюминесценции слоя пористого кремния: 1 - после анодирования, 2 - химический метод, 3 - после анодирования и обработки в растворе H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + аммиак 4:1:1

Для пленок пористого кремния, выращенного методом анодирования, спектр фотолюминесценции зависит от метода и состава травителя (рис. 1.17). Слои пористого кремния, полученные как методом электрохимического травления, так и химического травления, проявляли фотолюминесцентные свойства, характерные для ПК, – широкую полосу в видимой области диапазона с интенсивностью, достаточной для наблюдения ФЛ невооруженным глазом.

Все образцы химического пористого кремния имели яркое свечение с максимумом в области  $\lambda \sim 640$  нм, а электрохимического пористого кремния – более яркое свечение с максимумом в области  $\lambda \sim 700$  нм. Для пленок НПК, отличающихся размером нанокристаллитов, максимум фотолюминесценции соответствует длине волны 650 нм (рис. 1.18). Максимальная интенсивность фотолюминесценции, которая обусловлена структурными изменениями кремния и квантово-размерными явлениями, получена для образцов с толщиной нанопористого кремния 15 - 20 нм.

При использовании этого свойства нанопористого кремния в фотоэлектрических преобразователях обеспечивается повышение фоточувствительности в коротковолновой части спектра.

Управляемость фотолюминесцентных свойств нанопористого кремния позволяет создавать фотоэлектрические гетероструктуры для эффективного преобразования энергии солнечной радиации во всем спектре.



Рис.1.18. Спектры фотолюминесценции пленок нанопористого кремния, полученного химическим методом, с разной размерностью нанокристаллов

Спектры отражения монокристаллического кремния и ПК представлены на рис. 1.19 (1, 2 – подложки; 3, 4 – ПК). Видно, что во всей области исследования антиотражающие потери меньше для слоев пористого кремния.

Кроме того, слои пористого кремния, которые были получены методом анодирования, в зависимости от технологических режимов их выращивания обладали разными оптическими свойствами, в частности, оптическим отражением в ближней инфракрасной области спектра.



Рис. 1.19. Полный коэффициент отражения монокристаллического кремния (1), пористого кремния, полученного электрохимическим методом (2) и пористого кремния разной пористости, полученного химическим травлением (3, 4)

На рис. 1.19 представлен полный коэффициент отражения монокристаллического кремния (1), пористого кремния, полученного электрохимическим методом (2) и пористого кремния разной пористости, полученного химическим травлением (3, 4).

Основным недостатком для применения ПК в оптоэлектронике является нестабильность его люминесцентных свойств и деградация люминесценции в процессе старения на воздухе. С момента открытия видимой люминесценции ПК выполнено много работ по исследованию старения ФЛ [1.83 - 1.88]. Результаты многих исследователей противоречивы и в основном относятся к ПК, полученному электролитическим травлением [1.24 -1.27]. В ПК, полученном методом химического травления, деградация люминесценции проявляется сильнее, так как эти слои более тонкие и более чувствительные к окружающей среде [1.28 - 1.34]. Авторами были проведены исследования деградации сигнала ФЛ на протяжении 48 месяцев. Относительные изменения интенсивности ФЛ оценивались по изменениям интенсивности в максимуме. В процессе старения при возбуждении светом с  $\lambda$ =337 нм интенсивность ФЛ через месяц возрастала в 1,5-2 раза, что, в соответствии с литературными данными, возможно обусловлено более качественной пассивацией поверхности наноструктур окислительным слоем [1.89 – 1.91], а потом оставалась неизменной в течение 48 месяцев. Расхождения, наблюдаемые в спектрах ФЛ в течение 2 - 48 месяцев на уровне 5-7%, как мы думаем, вызваны разными положениями точек измерений по поверхности. Следует отметить, что положение пика в течение всего времени не изменилось.

### Влияние режимов формирования на свойства нанокристаллического кремния.

Практический интерес представляют зависимости параметров ПК от условий проведения процесса формирования. В случае химического травления свойства сформированных нанокристаллических пленок зависят от концентрации травителя и времени травления. Изменение концентрации травителя приводит к появлению процессов полирования или продолжительного неоднородного формирования нанокристаллической пленки. Поэтому в данной работе проведены исследования свойств нанокристаллического кремния (nc-Si) от продолжительности травления с целью выяснения закономерностей влияния времени формирования пленок nc-Si на структуру, химический состав, фотоэлектрические и фотолюминесцентные свойства.

Для получения информации об изменениях химического состава пленки, а также о толщине пленки в процессе ее формирования в растворе постоянного состава при увеличении времени травления проводилось послойное стравливание образцов nc-Si пучком ионов аргона и измерение спектров Оже и ВИМС. Анализ концентрационных профилей SiO<sub>x</sub> (рис.1.20, *a*) показывает, что при увеличении времени травления от 1 до 5 мин имеет место не только рост общего количества SiO<sub>x</sub> на поверхности, а и относительное увеличение количества SiO<sub>x</sub> в глубину. Это означает, что с ростом времени травления увеличивается степень окисления пористого слоя. При дальнейшем увеличении времени формирования общее количество SiO<sub>x</sub> и его распределение в глубину не изменяется.

Зависимость содержимого кислорода и его распределения по глубине от времени травления nc-Si имеет более сложный характер (рис.1.20,  $\delta$ ). Концентрация O<sub>2</sub> на поверхности также увеличивается с увеличением времени травления до 5 мин, но распределение O<sub>2</sub> по глубине является более плавным. Возможно, это связано с более глубоким травлением по поверхностным дефектам подложки кремния (дислокациям, сосредоточением точечных дефектов, трещинам). При увеличении времени травления больше 5 мин концентрация O<sub>2</sub> на поверхности и ее распределение по глубине почти не изменяются.

Зависимости содержания углерода и его распределение по глубине от времени формирования nc-Si существенным образом отличается от зависимостей  $O_2$  и SiO<sub>x</sub> (рис. 1.20, *в*). Особенностью всех слоев является большое содержание углерода. Причем углерод входит и в тонкие, и в толстые пленки nc-Si в разной концентрации при одинаковых технологических условиях, когда различается только время травления. При этом наблюдается уменьшение концентрации углерода при увеличении времени травления. Аналогично распределению  $O_2$  при увеличении времени травления больше 5 мин. концентрация углерода и ее распределение по глубине почти не изменяются. Концентрационные профили, полученные методом Оже-спектроскопии, хорошо согласовываются с результатами ВИМС.

Кроме этого, метод ВИМС несет дополнительную информацию о содержании водорода, к которому нечувствителен метод Оже-спектроскопии. При увеличении времени формирования нанокристаллической пленки кремния содержимое водорода в глубине пленки увеличивается. Согласно данным Оже - спектроскопии толщина пленки nc-Si возрастает с увеличением времени травления (рис.1.21), что хорошо подтверждают результаты структурных исследований. При превышении времени травления 10 мин рост пленки нанопористого кремния прекращается и достигает значения 60 нм. При химическом травлении первоначально нейтральные поверхностные атомы кремния переходят в раствор травителя в виде положительно заряженных ионов Si+2H+ $\rightarrow$ Si<sup>2+</sup>.

В этом акте растворения для сохранения электрической нейтральности на кремнии возникает отрицательный заряд, препятствующий дальнейшему выходу ионов кремния в раствор, и растворение кремния прекращается. В дальнейшем, с утолщением пленки nc-Si, более возможным становится альтернативный процесс - экстракция дырок не из кремния, а уже из сформированной пленки nc-Si. При этом происходит растворение nc-Si с той же скоростью, с которой он образовывается. Дальнейший рост nc-Si прекращается, а толщина пленки не увеличивается. Очевидно, что в нашем случае, подобранный соответствующим образом состав травителя привел к тому, что скорости обоих процессов уравнялись. Поэтому при больших временах травления толщина пленки nc-Si не увеличивалась.

Увеличение времени травления приводит к изменению интенсивности ФЛ без сдвига ее максимума. Как показывают исследование спектров ФЛ, слои nc-Si, полученные при травлении продолжительностью 1 - 6 мин, демонстрировали однородное красно-желтое свечение при комнатной температуре независимо от площади исходной подложки, причем спектр ФЛ представляет собой одну широкую полосу с максимумом при 640-650 нм. Интенсивность ФЛ зависит немонотонно от условий получения: увеличение времени химического травления от 1 мин до 4,5 мин приводит к росту





Рис. 1.20. Концентрационные профили  $SiO_x(a)$ , O (б) и C (в) для пленок nc-Si, сформированных при времени травления 1,5 (1), 2 (2), 2,5 (3), 3,5 (4), 4 (5) мин.



Рис. 1.21. Зависимость толщины пленки nc-Si от времени формирования

Повышение продолжительности травления приводит одновременно к увеличению толщины пористого слоя и росту интенсивности ФЛ без сдвига положения максимума полосы. Можно было бы предположить, что причиной роста интенсивности ФЛ является как увеличение количества нанокристаллитов кремния определенного размера (так как не смещается полоса ФЛ), так и увеличение центров рекомбинации, которые связаны с образованием окисла на поверхности кристаллитов. Уменьшение интенсивности ФЛ связано и с изменением химического состава пористого слоя.



Продолжительность травления, мин

Рис. 1.22. Зависимость интенсивности ФЛ от времени формирования

С ростом времени травления увеличивается сопротивление пористого слоя. Как показывают результаты ВИМС исследований, при большем времени травления наблюдается увеличение кислородосодержащих соединений, которые свидетельствует о преобладающем окислении поверхности пористого слоя. Изменения интенсивности ФЛ в зависимости от режимов травления могут быть объяснены на основе структурных изменений, которые возникают в процессе формирования nc-Si при изменении времени формирования нанокристаллического слоя.

В результате химического травления на поверхности микрорельефа формируется нанорельеф. Причем при увеличении времени травления до 5 мин. отличий в структуре поверхности не наблюдается, а возрастает толщина нанопористого слоя от 3 до 35 нм.

В наших работах [1.23, 1.95] показано, что максимальной фоточувствительностью в видимом диапазоне спектра (44 мА/лм) обладают пленки нанопористого кремния с размером нанокристаллов 25-35 нм, а при облучении ультрафиолетом на длине волны 350 нм – с размером нанокристаллов 15-18 нм.

#### Исследование процесса геттерирования.

Одним из способов геттерирования посторонних примесей является создание на одной стороне кремниевой пластины слоя пористого кремния. Полученную структуру подвергают отжигу в инертной среде, достаточной по времени и температуре для диффузии нежелательных примесей из объема пластины в пористый кремний. Пористый кремний окисляется при 1173К и удаляется вместе с геттерированными примесями путем химической или механической обработки [1.96-1.99].

Основным показателем для оценки геттерирующих свойств является значение времени жизни носителей заряда, которое является определяющим для достижения высокой эффективности фотоэлектрических преобразователей.

Время жизни и связанная с ним диффузионная длина  $L_d = (D \cdot \tau)^{-1/2}$  определяется фундаментальными процессами рекомбинации неравновесных носителей заряда и в значительной мере зависит от условий получения и термообработки полупроводника. В отличие от него скорость поверхностной рекомбинации s для данного полупроводника может значительно изменяться от (0.4 - 4) до  $10^6$  см·с<sup>-1</sup> в зависимости от условий обработки границы распределения.

Для измерения времени жизни свободных носителей заряда т использовался метод релаксации теплового излучения свободных носителей заряда, основанный на пропорциональности между мощностью теплового излучения и концентрацией избыточных носителей заряда при малых уровнях возбуждения (kd<<1) [1.100]. Этот метод бесконтактный и потому пригодный для высокотемпературных измерений.

Полученное повышение времени жизни носителей заряда в три раза означает увеличение диффузионной длины в 1,7 раза, что, в свою очередь, обеспечивает прирост КПД ФЭП на 15-20% (рис. 1.23).

Воздействие радиации на пористый кремний мало изучено. Для ФЭП космического назначения одной из важных характеристик является стойкость к радиации. Существующие работы позволяют оценить радиационную стойкость пористого кремния лишь к отдельным видам радиации. Наиболее изученным является воздействие потока атомных ядер высоких энергий. Полученные данные исследования Рамановских спектров пленок нанопористого кремния после воздействия радиационного облучения свидетельствуют о меньшем по сравнению с монокристаллическими образцами разрушающем действии радиационного облучения на слои *por*-Si.



Продолжительность травления мин.



Относительно причины повышенной радиационной стойкости пористых слоев можно заметить, что чрезвычайно развитая поверхность пористого кремния (до  $600 \text{ m}^2/\text{сm}^3$ ) может выступать как область эффективного стока и последующей аннигиляции радиационных дефектов. Кроме того, можно отметить, что при взаимодействии высокоэнергетических частиц с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и кластерам или частям «кремниевых нитей». Подобный «коллективный» прием энергии возможен ввиду изменения фононного спектра в нанометровых кремниевых структурах. Энергия, получаемая группами атомов в наноструктурах *por*-Si, очевидно, будет меньше величины, принимаемой отдельными атомами, что уменьшит разрушающее воздействие радиационного облучения.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что структуры из пористого кремния будут сохранять работоспособность в условиях повышенной радиации. Кроме того, и при изготовлении их самих можно использовать радиационные технологии без риска большого повреждения излучающего слоя.

## 1.4. Фотоэлектрические преобразователи на основе пористого кремния

Численное моделирование фотоэлектрических характеристик *фотоэлектрических преобразователей* (ФЭП) на основе структуры нанокристаллический Si:H / моно-Si показывает, что состояние на границе раздела является существенным фактором, влияющим на напряжение холостого хода  $U_{XX}$  и фактор заполнения нагрузочной характеристики ФЭП. Плотность тока короткого замыкания  $I_{K3}$  и спектральный отклик чувствительны к толщине буферных слоев нанокристаллического Si:H. Изучение зависимости рабочих параметров ФЭП от изменения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_G$  показывает, что при увеличении  $\Delta E_G$  резко возрастает  $U_{XX}$  и фактор заполнения. Это означает, что состояния на границе раздела не могут рассматриваться просто как центры рекомбинации. Теоретическая максимальная эффективность системы при идеальном поглощении света и отсутствии состояний на границе раздела составляет 31,2% [1.101].

Перспективы для дальнейшего увеличения коэффициента полезного действия (КПД) солнечных элементов очень велики, и идет постоянный поиск и усовершенствование материалов и технологических процессов для обеспечения высокой эффективности, надежности и дешевизны изготавливаемых элементов.

Применение слоев пористого кремния в технологии кремниевых солнечных элементов дает возможность заменить сразу три технологических операции: текстурирование, пассивацию поверхности и нанесение антиотражающего покрытия [1.73, 1.76, 1.78, 1.98 - 1.102]. При этом достигается принципиальное изменение свойств структуры солнечного элемента и улучшение преобразования энергии солнечной радиации, увеличение эффективности преобразования до 17,2...19,6 % при использовании дешевого солнечного кремния с малым временем жизни носителей заряда.

Отличительной особенностью разработанных конструкций и технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллического кремния является использование слоев пористого кремния как на тыльной, так и на лицевой поверхностях пластин. Как показали наши исследования, результаты которых изложены выше, пористый кремний обладает целым комплексом свойств: геттерирующими, пассивирующими, просветляющими и оптическими свойствами, что позволяет применять его в технологии фотоэлектрических преобразователей для дальнейшего улучшения их фотоэлектрических характеристик.

Фотоэлектрический преобразователь на основе пористого кремния является дальнейшим усовершенствованием фотоэлектрических преобра-

зователей диффузионного типа. В этом ФЭП могут использоваться три слоя пористого кремния. Два слоя пористого кремния формируются для проведения процессов диффузии, что существенно изменяет профиль распределения донорной и акцепторной примесей, а третий слой создается после проведения процессов диффузии для создания на лицевой поверхности слоя нанопористого кремния, выполняющего функцию просветляющего и пассивирующего покрытия.

Установлено, что процесс диффузии фосфора и бора через слои пористого кремния идет быстрее и при менее высоких температурах, чем через слои монокристаллического кремния. Диффузию бора проводили из твердого источника BN в течение 50-60 мин при температуре 1130К, а диффузию фосфора из жидкого источника PCl<sub>3</sub> при температуре 1095К. Увеличение скорости диффузии связанно со структурой пористого кремния, которая позволяет проникать атомам легирующей примеси сразу на всю глубину пор; при этом существенно уменьшается расстояние, на которое должны диффундировать атомы легирующих примесей.

Зависимость поверхностного сопротивления кремния  $\rho_s$  от времени анодирования не содержит участка роста, так как оно влияет больше на рост пор в глубину, чем на увеличение диаметра. С ростом времени анодирования происходит увеличение глубины диффузии. Достижение оптимального значения поверхностного сопротивления 55-80 Ом обеспечивается при указанных низкотемпературных режимах, если плотность тока анодирования составляет 10-15мA/см<sup>2</sup>, а время анодирования 10 - 15 мин. При этом длительность диффузии как фосфора, так и бора сокращается в 2 раза.

Оптоэлектронные преобразователи со слоем пористого кремния вблизи тыльной поверхности имеет большую выходную мощность, чем обычные элементы. Потенциальный барьер, возникающий между двумя базовыми областями (р и р<sup>+</sup>), препятствует выходу неосновных носителей заряда из менее легированной области. Элемент с пористым кремнием эквивалентен обычному элементу с толщиной полупроводника  $x_j + W + W_p$  и с очень малой скоростью поверхностной рекомбинации вблизи тыльной поверхности (S<sub>n</sub><100 см/с). Уменьшение S<sub>n</sub> приводит к увеличению спектрального отклика для фотонов с малыми энергиями, а, следовательно, и к возрастанию плотности тока короткого замыкания. Кроме того, повышается напряжение холостого хода, что обусловлено процессами пассивации, уменьшением рекомбинационного тока тыльного контакта и, наконец, появлением дополнительной потенциальной энергии qφ<sub>p</sub> между р и p<sup>+</sup> областями.

Элементы с пористым кремнием имеют существенно больший спектральный отклик в фиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Изучение просветляющих свойств ПК, в частности, зависимостей относительного изменения напряжения холостого хода и тока короткого

замыкания, позволило установить оптимальную плотность анодного тока  $(10-25 \text{ мA/cm}^2)$  и время анодирования (5-10 мин), при которых эти величины дают значительный прирост  $\Delta U_{xx}(\sim9,1\%)$  и  $\Delta I_{\kappa_3}(\sim58\%)$ , свидетельствующий о максимальном поглощении света (рис.1.24). Поскольку плотность анодного тока определяет пористость, а время анодирования – глубину слоя, возможно, при таком режиме обработки поры имеют оптимальное соотношение диаметра и глубины, благоприятствующие эффективному захвату фотонов. Это свидетельствует об эффективности использования пленок ПК в технологии ФЭП и других типов фотоприемников.

Аналогичный эффект повышения эффективности преобразования наблюдается при выращивании на поверхности нанопористого кремния заданной толщины. При этом в отличие от пористого кремния, полученного электрохимическим методом, достигается высокая однородность слоев на большой площади.



Рис. 1.24. Зависимость приращения напряжения холостого хода - *а* и тока короткого замыкания - *б* от плотности тока анодирования, время анодирования 10 мин.

С точки зрения технологичности и производительности при промышленном освоении предпочтение следует отдать методу химического выращивания нанопористого кремния.

При адаптации разработанной технологии к условиям промышленного производства необходимо принимать во внимание такие особенности производства, как высокая технологичность, воспроизводимость, низкая трудоемкость технологических процессов.

#### Особенности формирования пористого кремния на текстурированной поверхности фотоэлектрических преобразователей.

При текстурировании на исходной поверхности монокристаллического кремния (рис. 1.25) формируется пирамидальный микрорельеф (рис. 1.26, *a*). Образование такого рельефа связано с разной скоростью растворения в щелочном растворе разных кристаллографических плоскостей благодаря различной ретикулярной плотности атомов и различному количеству связей поверхностных атомов с атомами кремния в объеме [1.76, 1.82]. Морфология микрорельефа на кремниевых подложках изучалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM (JEOL), который обеспечивал большую глубину фокуса и высокую разрешающую способность. Использование цифровой обработки обеспечивало исследование морфологических особенностей полученного микрорельефа и оценку его размеров.

Поскольку при этом наименее растворимой является плоскость, то микрорельеф, образующийся на поверхности, представляет собой полиэдры травления в виде тетрагональных пирамид с боковыми гранями, являющимися естественными поверхностями монокристалла. Такой пирамидоподобный (текстурированный) микрорельеф позволяет уменьшать потери на отражение света: луч, отражающийся от одной грани пирамиды, вторично попадает на соседнюю поверхность, и, таким образом, поглощается почти весь падающий свет. В результате чего даже при отсутствии просветляющей пленки на поверхности кремния, который имеет исходный коэффициент отражения >30-40%, подобный рельеф снижает потери солнечного света до ~10% [1.76, 1.79, 1.80,1.82].

Для анализа полученного изображения в работе также использовалось его инвертированное изображение (рис. 1.26, *б*), что помогает проводить более четкие оценки размеров пирамид. Текстурированная поверхность имеет неоднородный микрорельеф с размерами пирамид от 3 до 11 мкм.

Следует отметить, что процесс формирования ПК на текстурированной подложке существенно отличается от аналогичного процесса на исходной поверхности кремния: травление происходит медленнее, а слой ПК начинает формироваться только спустя некоторое время после погружения в растворитель.

Это может быть связано с отсутствием поверхностных полей механических напряжений и поверхностных дефектов на текстурированной поверхности кремния. Локальное изменение микрорельефа наблюдается при травлении на протяжении 3 мин (рис. 1.26, *в*).



Рис. 1.25. РЭМ изображение исходной поверхности кремния





Рис. 1.26. РЭМ изображение текстурированной поверхности кремния – *a* и изображение ПК, сформированного на ней за время травления 3 мин – *в*, 10 мин – *д*, 30 мин – *ж* и их инвертированные изображения соответственно – *б*, *г*, *е*, *з* 

Как видно из инвертированного изображения (рис. 1.26, *г*) тонкая полоса ПК шириной 1-1,5 мкм формируется вдоль всех оснований пирамид, причем размеры самих пирамид не изменяются.

Увеличение времени формирования ПК приводит к увеличению ширины пористой области на дне между пирамидами за счет стравливания боковых граней пирамид. При этом часть пирамид в процессе травления исчезает, а остается лишь верхняя часть наибольших пирамид, которые имеют правильную ориентацию граней. При этом имеет место увеличение размеров пор. Для образцов ПК с остатками текстурированного рельефа наблюдаются наилучшие антиотражающие характеристики благодаря тому, что поверхность этих образцов становится как бы оптической ловушкой для падающего излучения, – не только за счет наличия текстуры, но и за счет развитой сетки пор между пирамидами, которые значительно увеличивают поверхность [1.76]. Все образцы с ПК, сформированные на текстурированной подложке, характеризовались яркой красной ФЛ, достаточной для наблюдения невооруженным глазом, с максимумом в области ~640 нм и полушириной 140 нм. Фотолюминесцентные свойства пористого кремния обеспечивают повышение эффективности преобразования солнечной радиации в коротковолновой части спектра.

# Применение нанопористого кремния в технологии кремниевых фотоэлектрических преобразователей.

Разработка новых методов формирования электрических контактов к солнечным элементам является одной из ключевых проблем на пути решения основных задач полупроводниковой солнечной фотоэнергетики. В данное время в промышленности доминирует технология screen-printing, используемая при изготовлении 90% всех кремниевых солнечных элементов, которая основана на трафаретной печати металлсодержащих паст (например, серебро - и алюминий содержащие пасты). Задача снижения переходного сопротивления таких контактов является актуальной с момента их возникновения до настоящего времени, так как, в конечном итоге, это определяет эффективность преобразования солнечного элемента.

В предложенной запатентованной технологии [1.99, 1.103] новым является то, что после формирования контактов пластины обрабатывают в водно-глицериновом растворе плавиковой и азотной кислот. Вышеуказанный результат достигается выбором состава раствора и технологических режимов проведения химической обработки кремниевых пластин с контактами.

Суть способа состоит в изготовлении солнечных элементов с мелкозалегающим p-n переходом для достижения высокого значения напряжения холостого хода, увеличения тока короткого замыкания, коэффициента заполнения, снижения переходного сопротивления и, как следствие, повышение КПД.

Для напряжения холостого хода определяющими внутренними факторами является высокое барьерное напряжение, что связано с высокой степенью легирования в n- и p-областях, низкая плотность тока насыщения, полученная при снижении влияний поверхностных эффектов и эффектов сильного легирования.

Обычно при изготовлении n-p-переходов лицевая поверхность солнечных элементов содержит «мертвый слой», что вызвано сильным легированием (10<sup>25</sup> - 10<sup>27</sup> м<sup>-3</sup>), в котором фотогенерированные носители заряда (электроны и дырки) рекомбинируют и не принимают участие в создании фототока. Это и является основной причиной уменьшения КПД.

Данный способ позволяет уменьшить величину рекомбинационного тока, улучшить качество омического переходного контакта, уменьшить

коэффициент отражения солнечного излучения, которое обеспечивает повышение КПД. Изменение концентрации плавиковой и азотной кислот изменяет время, при котором достигают максимальный прирост КПД оптимальное время для данного типа раствора отвечает 60...100с. Кроме того, увеличение времени (больше 100 с) приводит к ухудшению состояния металлизации и повышению трудоемкости изготовления.

В результате плотность тока короткого замыкания изготовленных по предлагаемому способу солнечных элементов достигает значений до 40 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода 630 мВ, эффективность преобразования КПД 18,5 %, а трудоемкость изготовления снижена на 25-30%. Итак, за счет указанных в предлагаемом способе совокупности и последовательности операций, режимов их проведения, состава раствора достигается значительное повышение качества солнечных элементов и снижение энергетических затрат при их изготовлении.

С учетом простоты получения пористого кремния химическим методом и полученных свойств, впервые создана технология изготовления высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей с комплексным применением его свойств и рекомендацией для промышленного производства.

Сенсорные применения пористого и нанопористого кремния будут рассмотрены в следующей части монографии.

### Литература к разделу 1

1.1. Лабунов В.А., Бондаренко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. - М.: ЦНИИ «Электроника». - 1978. - 48с.

1.2. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl.Phys.Lett. - 1990. - Vol. 57, № 10. - P.1046 - 1048.

1.3. Canham L.N. Luminescence bands and their proposed origins in highly porous silicon // Phys. Status Solidi B. - 1995. - № 190. - P. 9 - 14.

1.4. Лебедев А.А., Ременюк А.Д., Рудь Ю.В. Некоторые свойства пористого кремния // ФТП. - 1993. – Т. 27. - С. 1846 - 1853.

1.5. Jung K., Shih S., Kwong D. Developments in luminescent porous silicon // J. Electrochem. Soc. - 1993. - 140. - P. 3046 - 3064.

1.6. Kux A., KovalevD., Koch F. Time-delayed luminescence from oxidized porous silicon after ultraviolet excitation // Appl. Phys. Lett. - 1995. - Vol. 66,  $N_{2}$  1. - P.49 - 51.

1.7. Xu Z.Y., Gal M., Gross M. Photoluminescence studies on porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1992. - Vol. 60, № 11. - P. 1375 - 1377.

1.8. Bsiesy A., Vial J.C., Gaspard F.et al. Photoluminescence of high porosity and electrochemical oxidized porous silicon layers // Surf. Sci. - 1991. - Vol. 254, № 1. - P. 195 - 200.

1.9. Weng Y.M., Fan Zh.N., Zong X.F. Luminescence studies of porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1993. - Vol. 63, № 2. - P.168 - 174.

1.10. Menna P., Francia G.Di, Ferrara V. Porous silicon in solar cells: a review and a description of its application as an AR coating // Solar Enegry Mater. & Solar Cells. – 1995. –Vol. 37,  $N_{2}$  1. – P. 13 - 24.

1.11. Клюй Н.И., Литовченко В.Г., Новиков Н.В., Пирятинский Ю.П., Рожин А.Г., Семенович В.А. Особенности фотолюминесценции систем фуллерен-пористый Si, алмазоподобная пленка углерода – пористый Si // Сверхтвердые материалы. – 1997. - № 3. – С. 73 – 81.

1.12. Свечников С.В., Саченко А.В., Сукач Г.А. и др. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение (обзор) // Оп-тоэлектроника и полупроводниковая техника. - 1994. - № 27. - С. 3 - 29.

1.13. Baratto C., Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Taroni A., La Ferrara V., Quercia L., Francia G. A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO<sub>2</sub> concentrations // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2001. -  $N_{2}$  77. – P. 62 - 66.

1.14. Kore L., Bosman G. Feasibility of porous silicon as a primary material in solar cells // Solar Energy Mater. & Solar Cells. - 1999. - Vol. 57. – P. 31- 48.

1.15. Bilyalov R., Stalmans L., Beaucarne G., Loo R., Caymax M., Poortmans J., Nijs J. Porous silicon as an intermediate layer for thin-film solar cell // Solar Enegry Mater. & Solar Cells. - 2001. - Vol. 65. – P. 447 - 485.

1.16. Strehlke S., Bastide S., Levy-Clement C. Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells // Solar Energy Mater. & Solar Cells. - 1999. - Vol. 58. – P. 399 - 409.

1.17. Bilyalov R.R., Ludemann R., Wettling W., Stalmans L., Poortmans J., Nijs J., Schirone L., Sotgui G., Strehlke S., Levy-Clement C. Multicrystalline silicon solar cells with porous silicon emitter // Solar Enegry Mater. & Solar Cells. - 2000. - Vol. 60,  $N_{2}$  6. – P. 391- 420.

1.18. Smestad G., Kunst M., Vial C. Photovoltaic response in electrochemically prepared photoluminescent porous silicon // Solar Enegry Mater. & Solar Cells. - 1992. - Vol. 26, № 4. – P. 277 - 281.

1.19. Балагуров Л.А. Пористый кремний. Получение, свойства, возможные применения // Материаловедение. - 1998. - № 3. - С.23 - 45.

1.20. Bastide S., Albu-Yaron A., Levy-Clement C. Formation and characterization of porous silicon layers for application in multicrystalline silicon solar cells // Solar Energy Mater. & Solar Cells. - 1999. - Vol. 57. – P. 393 - 411.

1.21. Starodub M.N., Goraychuk I. P., Starodub V.M., Il'chenko V.V., Kuznetsov G.V. Application of a new electrometric approach to study interaction between biological molecules // Proc. of the Conference Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MEOMS. - Paris (France). - 2000. – P. 506 - 516.

1.22. Ільченко В.В., Кандиба В.О., Кравченко О.І., Лендєл В.В., Лученко А.І., Макара В.А., Мельніченко М.М., Телега В.М., Чехун В.П., Свеженцова Е.В. Про можливість використання особливостей вольт-амперних характеристик структур нанорозмірна плівка кремнію – кремній для аналізу складу газового середовища // Вісник Київського Університету. - Серія Радіофізика. - 2005. - № 1. – С. 281 - 288.

1.23. Шмырева А. Н., Мельниченко Н. Н. Сенсорные системы с применением нанопористого кремния // Электроника и связь. - 2006. – Ч. 1. – С. 17 - 22.

1.24. Oho H., Gomyu H., Morisalci H. et al. Effects of anodization temperature on photoluminescence from porous silicon // J. Electrochem. Soc. - 1993. - Vol.140, № 12. – P. L180 - L182.

1.25. Koyama H., Naragawa T., Ozaki T. et al. Post-anodization filtered illumination of porous silicon in HF solution: an effective method to improve luminescence properties // Appl.Phys.Lett. - 1994. - Vol. 65, № 13 – P.1656 - 1658.

1.26. Hou X., Fan H., Xu L. et al. Pulsed anodic etching // Appl.Phys.Lett. - 1996. - Vol. 68, № 17. – P. 2323 - 2325.

1.27 Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока // ФТП. - 2003. - Т. 37, вып. 4. – С. 494 - 498.

1.28. Shin S., Jung K.H., Hsieh T.Y. et al. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon. // Appl.Phys.Lett. - 1992. - Vol. 60, № 15.– P.1863 - 1865.

1.29. Kelly M.T., Chin J.K.M., Bocarsly A.B. High efficiency chemical etchant for the luminescent porous silicon // Appl.Phys.Lett. - 1994. – Vol. 64, № 13. – P.1693 - 1695.

1.30.Chandler-Henderson R.R., Coffer J.L., Filessesler L.A. The impact of sonication on the structure and properties of stain-etch porous silicon // J.Electrochem.Soc. - 1994. - Vol. 141, № 12. – P.L166 - L168.

1.31.Dimova-Malinovska D., Sendova-Vassileva M., Tzenov N., Kamenova M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching // Thin Solid Films. - 1997. -  $N_{2}$  297. - P. 9 - 12.

1.32. Amato G. Optical and morphological of light-emitting porous silicon prepared by chemical dissolution of silicon wafers // Jap. J. Appl. Phys. - 1995. -Vol. 34,  $N_{2}$  4A. – P. 1716 - 1722.

1.33. Makara V.A., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Khomenkova L.Yu., Shmyryeva O.M. Structure and luminescence study of nanoporous silicon layers with high internal surface // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. - 2003. - Vol.6,  $N_{2}$  4. – P. 492 - 495.

1.34. Свеженцова Е.В., Сизов Ф.Ф., Хоменкова Л.Ю., Мельниченко Н.Н., Капитанчук Л.М. Особенности формирования нанокристаллического кремния методом химического травления // Металофизика и новейшие технологии. - 2005. - 27, № 10. – С. 1395 - 1406.

1.35. Скришевський В.А. Генераційно - рекомбінаційні процеси в гетероструктурах з тонкими шарами поруватого кремнію та оксиду кремнію: Дис. доктора фіз.-мат. наук: 01.04.10. - К., 2001. – 298 с.

1.36. Fathauer R.W., George T., Ksendzov A., and Vasquer R.P. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches // Appl. Phys. Lett. - 1992. - Vol. 60, № 6. – P. 995 - 997.

1.37. Rückschloss M., Landkammer B., and Vepek S. Light emitting nanocrystalline silicon prepared by dry processing: The effect of crystallite size // Appl. Phys.Lett. - 1993. - Vol. 63, № 11. – P. 1474 - 1476.

1.38.Werwa E., Seraphin A. A., Chiu L. A., Chuxin Zhou, and Kolenbrander K. D. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method // Appl. Phys.Lett. - 1994. - Vol. 64,  $N_{2}$  13. - P.1722 -1724.

1.39. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanism // J. Appl. Phys. - 1992. - Vol.71, № 8.– P.R1 - R22.

1.40. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layer by anodisation in HF solution // J. Electrochem. Soc. - 1980. - Vol.127, № 2. – P. 476 - 483.

1.41. Kalem S., Rosenbauer M. Optical and structural investigation of stainetched silicon // Appl.Phis.Lett. - 1995. - Vol. 67, № 17. – P. 2551-1553.

1.42. Beale V.I.J., Chew N.G., Uren M.J. et. al. Microstructure and formation mechanism of porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1985. - Vol.46, № 1. – P. 86 - 88.

1.43. George T., Anderson M.S., Pike W.T. et al. Microstructural investigation of light-emitting porous Si layers // Appl.Phys.Lett. - 1992. - Vol. 60, № 19. – P.2359 - 2361.

1.44. Teschke O., Goncalves M.C., Galembeck F. Nanosize structures connectivity in porous silicon and its relation to photoluminescence efficiency // Appl.Phys.Lett. - 1993. - Vol.63, № 14. – P.1927 - 1929.

1.45. Korsunskaya N.E., Kaganovich E.B., Khomenkova L.Yu., Bulach B.M., Dzhumaev B.R., Beketov G.V., Manoilov E.G. Effect of adsorption and desorption processes on photoluminescence excitation spectra of porous silicon // Appl. Surf. Sc. - 2000. -  $N_{2}$  166. – P. 349 - 353.

1.46. Turner D. R. Electrochemistry of Semiconductors, Ed. P. J. Holmes. NY: Academic, 1961. - 161p.

1.47. Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutsmann M. et al. The origin of visible luminescence from 'porous' silicon: a new interpretation // Solid State Commun. - 1992. - Vol. 81,  $N_{2}$  4. – P. 307 - 312.

1.48. M. Baran, L. Khomenkova, N. Korsunska, T. Stara, M. Sheinkman, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski, E. Savir. Investigation of Aging Process of Si-SiO(x) Structures with Silicon Quantum Dots // J. Appl.Phys. - 2005. - Vol. 98, № 10. – P. 855 - 862.

1.49. Svezhentsova K.V., Melnichenko M.M., Shmyryeva A.N. Porous silicon upon multicrystalline silicon: structure and photoluminiscence // Journal of materials science. - 2005. - 40. – P. 1409 - 1412.

1.50. Zhang X.G., Collins S.D., Smith R. L. Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization of Silicon in HF Solution // J. Electrochem. Soc. - 1989. - Vol.136, № 5. – P. 1561 - 1566.

1.51. Kanemitsu Y., Uto H., Masumoto Y. et al. Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: size dependence of absorption spectra in Si nanometersized crystallites // Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 48,  $N_{2}$  4. – P. 2827 - 2830.

1.52. Айвазов А. А., Мушниченко В. В. Пористый окисленный кремний в технологии микроэлектроники // Обзоры по электронной технике. - Сер.6, Материалы. - 1989. - № 6. – 44 с.

1.53. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. - 1997. - Vol. 82, № 3. – P. 909 - 965.

1.54. Prokes S.M., Carlos W.E., Bermudez V.M. Luminescence cycling and defect density measurements in porous silicon : evidence for hydrogen based model // Appl. Phys. Lett. - 1992. - Vol. 61, № 12. - P. 1447 - 1449.

1.55. Shin S., Jung K.H., Kwong D.L., Kovar M., White J.M. Effects of H and O passivation on photoluminescence from anodically oxidized porous Si // Appl. Phys. Lett. - 1992. - Vol. 62, № 15. –P. 1780 - 1781.

1.56. Горячев Д. Н., Беляков Л. В., Среселли О. М. О механизме образования пористого кремния // Физика и техника полупроводников. - 2000. - Т. 34, № 9. – С. 1130 - 1134.

1.57. Астрова Е. В., Белов С. В., Лебедев А. А. Некоторые свойства структур на основе пористого кремния, полученного методом окрашивающего травления // Физика и техника полупроводников. - 1994. - Т. 28, № 2. - С. 332 - 337.

1.58. Зимин С. П., Преображенский М. Н., Зимин Д. С. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно-Имаи // Письма в ЖТФ. - 2000. - Т. 26, вып. 1. - С. 24 - 29.

1.59. Тімохов Д. Ф. Структурні і люмінесцентні властивості поруватого кремнію, отриманого методом анодного електрохімічного травлення: Автореф. Дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.10. - Одеса, 2006. - 26 с.

1.60. Карачевцева Л. А., Литвиненко О. А., Стронская Е. И. Влияние электрохимических параметров на процесс травления макропор в кремнии // Теорет. и эксперим. химия. - 2003. - Т. 39, № 6. – С. 373 - 376.

1.61. Стародуб Н. Ф., Стародуб В. М. Биосенсоры на основе фотолюминесценции пористого кремния. Применение для мониторинга окружающей среды // Sensor electronics and microsystem technologies. - 2005. - № 1. – С. 63 - 74.

1.62. Ito T., Kiyama H., Yasumatsu T. et al. Role of hydrogen atoms in anodized silicon // Physica B. - 1991. - № 170. – P.535 - 540.

1.63. Gupta P., Dilon F.C., Bracker A.S., George S.M. FTIR studies of  $H_2O$  and  $D_2O$  decomposition on porous silicon surface // Surf. Sci. - 1991. - Vol. 245. – P. 360 - 372.

1.64. Fuchs H.D., Stutzman M., Brandt M.S. et al. Porous silicon and siloxene: vibrational and structural properties // Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 48, № 11. – P. 1716 -1722.

1.65. Hadj Zoubir N., Vergnat M., Delatour T. et al. Natural oxidation of annealed chemically etched porous silicon // Thin Solid Films. - 1995. - Vol. 255,  $N_{2}$  1-2. - P. 228 - 230.

1.66. Shin S., Jung K.H., Yan J., Kwong D.L., Kovar M., White J.M., Georg T., Kim S. Photoinduced luminescence enhancement from anodically oxidized porous Si // Appl. Phys. Lett. - 1993. - Vol. 63, № 24. – P. 3306 - 3308.

1.67.Зимин С.П. Класификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. - 2000. – Т. 34, № 3. – С.359 - 363.

1.68. Anderson R., Muller R. S., Tobias C. W. Investigations of the Electrical Properties of Porous Silicon // J. Electochem. Soc. - 1991. - Vol. 138, № 11. – P. 3406 - 3412.

1.69. Lehmann V., Hofmann F., Möller F. and Grüning U. Resistivity of porous silicon: a surface effect // Thin Solid Films. - 1995. - Vol. 255, № 1-2. – P. 20 - 22.

1.70. Shmyryeva A.N., Semikina T.V. Porous silicon in solar cells technology // Journal Renewable Energy. - 1998. - Vol.15. - P. 479 - 482.

1.71. Shmyryeva A.N., Semikina T.V. Пористый кремний в технологии фотопреобразователей //Book of Abstracts of Second Russian Conference of material researching and physical-chemical technology basis for preparing doping silicon crystal ("Silicon-2000"). - Moscow (Russia). - 2000. – P. 376 - 377.

1.72. Шмырева А.Н., Алпатов А.П., Новак П. Фотоэлектрические преобразователи на основе пористого кремния // Первая украинская конференция по перспективным космическим исследованиям. - Киев (Украина). - 2001. - С.47.

1.73. Shmyryeva A.N. et all Solar Cells Based on Porous Silicon // Proc. of the 17 th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Munich (Germany). - 2001. - VA2.40. - P.140.

1.74. Смертенко П.С., Шмырева А.Н., Наумов В.В. Фотоэлектрические изотипные переходы на пористом кремнии // Proc. of the PV in Europe from PV Technology to Energy Solutions. - Rome (Italy). - 2002. – P.148.

1.75. Smertenko P.S., Naumov V.V., Shmyryeva A.N. Isotype junctions on the base of porous silicon for solar cell application // Proc. of the 2<sup>nd</sup> aSiNet on THIN SILICON. - Lisboa (Portugal). - 2003. – P.51.

1.76. Свеженцова Е.В., Мельніченко М.М., Шмирєва О.М. Використання субмікронних шарів поруватого кремнію в сонячних елементах // Електроніка та зв'язок. - 2003. - № 20. – С. 204 - 208.

1.77. Svezhentsova K.V., Melnichenko M.M., Shmyryeva A.N. Porous silicon upon multicrystalline silicon: structure and photoluminiscence // International conference of the phisics, chemistry and engineering of solar cells (SCELL-2004). - Badajos (Spain). - 2004. – P. 28.

1.78. Свеженцова Е.В., Мельниченко Н.Н., Шмырева А.Н. Применение нанопористого кремния в биохимических и биологических сенсорах // Материалы IV Международной научно - технической конференции. - Москва (Россия). - 2006. – С. 254 - 257.

1.79. Макара В.А., Мельниченко М.М., Свеженцова К.В., Шмирєва О.М., Кулік С.П., Лендел В.В. Поруватий кремній, отриманий методом хімічного травлення, на мультикристалічних кремнієвих підкладках // Вісник Київського університету, серія фізико-математичні науки. - 2003. - Вип.4. – С.393 - 399.

1.80. Svezhentsova K.V., Melnichenko M.M., Luchenko A.I., Shmyryeva O.M. Formation features of porous silicon on the textured silicon surface. // Матеріали 5-th International Young Scientists Conference Problems of Optics and High Technology Material Science SPO. - Kyiv (Ukraine). – P. 153.

1.81. Makara V.A., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Khomenkova L.Yu., Shmyryeva O.M. Composition and photoluminescence properties of thin porous silicon layers obtained by stain etching of silicon // Materials of the 4-th

International Conference "Porous semiconductors – science and technology". -Cullera - Valencia (Spain). - 2004. – P. 440 - 441.

1.82. Свеженцова Е.В., Мельниченко М.М., Сизов Ф.Ф., Шмирєва О.М. Особливості формування поруватого кремнію на текстурованій поверхні фотоелектричних перетворювачів // Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". - 2005. - 40, № 2. – С. 20 - 24.

1.83. Choi S., Chung H., Shin G. Conditions of luminescence degradation or enhancement in porous silicon // Sol. St. Commun. - 1995. - Vol. 95. - P. 341 - 345.

1.84. Tishler M.S., Collins R.T., Stathis J.H., Tsang J.S. Luminescence degradation in porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1992. - Vol. 60, № 5. – P. 639 - 641.

1.85. Kovalev D., Gross E., Diener J., Timoshenko V., Fujii M. Photodegradation of porous silicon induced by photogenerated singlet oxygen molecules // Appl. Phys. Lett. - 2004. - Vol. 85, № 16. – P. 3590 - 3592.

1.86. Maucker G., Thonke K., Sauer R. Dynamics of the degradation by photooxidation of porous silicon: FTPL and FTIR absorption study // J. Phys. C. -1993. - Vol.5,  $N_{2}$  1. – P. L9 - L14.

1.87. Chang I.M., Pan S.C., Chen Y.F. Light-induced degradation on porous silicon // Phys. Rev. B - 1993. - Vol. 48, № 12. - P. 8747 - 8750.

1.88. Houichet H., Oueslati M., Bessais B., Ezzaouia H. Photoluminescence enhancement and degradation in porous silicon: evidence for nonconventional photoinduced defects // J. Lumin. - 1997. - Vol. 71, № 1. – P.77 - 82.

1.89. Xiao Y., Heben M.J., McCullough J.M. et al. Enhancement and stabilization of porous silicon photoluminescence by oxygen incorporation with a remote treatment // Appl. Phys. Lett. - 1993. - Vol. 62,  $N_{2}$  10. – P. 1152 - 1154.

1.90. Wu X. L., Xiong S. J., Fan D. L., Gu Y., Bao X. M., Siu G. G., Stokes M. J. Stabilized electronic state and its luminescence at the surface of oxygen-passivated porous silicon // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 62,  $N_{2}$  12. – P. R7759 - R7762.

1.91. Batstone J.L., Tischler M.A., Collins R.T. Stability of visible luminescence from porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1993. - Vol. 62, № 21. - P. 2667 - 2669. 1.92. Ciach R., Dotsenko Yu. P., Naumov V. V., Shmyryeva A. N., Smertenko P. S. Injection technique for the study of solar cell test structures // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2003. № 76. - P. 613 - 624.

1.93. Венгер Е.Ф., Каганович Э.Б., Кириллова С.И., Манойлов Э. Г., Примаченко В.Е., Свечников С.В. Исследование структур пористый кремний/ кремний методом температурных зависимостей фотоэдс // ФТП. – 1999. – Т.33, № 11. – С. 1330 - 1333.

1.94. Vikulov V.A., Strikha V.I., Skryshevsky V.A., Kilchitskaya S.S., Souteyrand E. and Martin J-R. Electrical features of the metal-thin porous silicon – silicon sructure. // J.Phys. D: Appl.Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 1957 - 1964. 1.95. Kulyk S.P., Melnichenko M.M., Sveshentsova K.V., Shmyryeva O.M. Investigation of the nanostructured Surface of single- crystal silicon by the method of scanning tunnel spectroscopy / Modern Research and Educational Topics is Microscopy. – 2007. – P.550 - 559.

1.96. Tayanaka H., Yamauchi K., Matsushita T. Thin-film crystalline solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer // Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic solar energy conversion. – Vienna (Austria). – 1998. – P.272 - 277.

1.97. Strehlke S., Bastide S., Stalmans L., Poortmans J., Debarge L., Slaoui A., Levi-Clement C. Oxidised porous silicon surface layers on a  $n^+$  emitter // Proc. of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic solar energy conversion. – Vienna (Austria). – 1998. – P.1634 - 1637.

1.98. Saadoun M., Ezzaouia H., Bessais B. Formation of porous silicon for large-area silicon sollar cells: a new method // Solar energy materials & Solar cells. – 1999. –  $N_{2}$  59. – P. 377 - 385.

1.99. Международная заявка UA 2007/000020, МКИ H01L 31/18 Способ изготовления фотоэлектрического преобразователя / Шмырева А.Н, Наумов В.В., Кочелап В.А., Скуртул А.Д., Голотюк В.Н., Лукомский Д.В., Мельниченко Н.Н. - № и 2007 000020; Заявл. 30.03.2007.

1.100. Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. Optical Properties of Si Nanocrystals // Phys. Status Solidi B. - 1999. - Vol. 215. – P. 871-932.

1.101. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.:Техносфера, 2005. – 446 с.

1.102. Luchenko A.I., Melnichenko M.M., Svezhentsova K.V., Shmyryeva O.M. Complex studies of properties of nanostructured silicon // Proc. of SPIE. – 2006. – Vol. 6327, № 16. – P. 1 - 11.

1.103. Пат. 22241 Украина, МКИ Н01L31/18 Спосіб виготовлення сонячного елемента /Шмирєва О.М., Мельниченко М.М. - № u200608000; Заявл.17.07.1006; Опубл.25.04.2007, Бюл.№5. – 4с:1ил.

1.104. Шмырева А.Н., Мельниченко Н.Н. Функциональные свойства нанопористого кремния // Труды VII Международной конференции "Нанофизика и наноэлектроника". – Санкт-Петербург (Россия). – 2006. – С.88.

1.105. Matic Z., Bilyalov R.R., Poortmans J Firing through porous silicon antireflection coating for silicon solar cells // Phys. Stat. Sol.(a).  $-2000. - N \ge 182. - C.457 - 460.$ 

1.106. Martin-Palma R.J., Vazquez L., Martinez-Duart J.M., Schnell M., Schaefer S. Antireflective porous-silicon coatings for multicrystalline solar cells: the effects of chemical etching and rapid thermal // Semicond. Sci. Technol. – 2001. –  $N_{\rm P}$  16. – C. 657- 661.

1.107. Пат. 22241 Украина, МКИ Н01L31/18 Спосіб виготовлення сонячного елемента /Шмирєва О.М., Мельниченко М.М. - № u200608000; Заявл.17.07.1006; Опубл.25.04.2007, Бюл.№5. – 4с:1ил.

### Раздел 2. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ И КРЕМНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ

Нанокристаллический кремний (nc-Si) относится к нанофазным материалам, в которых возникающий атомный порядок оказывает существенное влияние на их физико-химические параметры, обусловливает новые свойства, связанные с процессами, протекающими как внутри наноразмерных областей, так и на межфазных границах. Пленки nc-Si представляют собой аморфный материал с кристаллическими включениями, наличие которых предполагает улучшенные электрические, оптические и деградационные свойства пленок.

Однако интерес исследователей в синтезе этого вида кремния обусловлен еще и возможностью управления свойствами этого материала с помощью различных технологических параметров, которые определяют размер и количество кристаллов в аморфной матрице. Таким образом, появляется возможность получать материал с заданными свойствами, управляя его структурой на наноуровне.

Нанокристаллические кремниевые пленки являются эффективной заменой монокристалличного и аморфного кремния, в первую очередь, в оптоэлектронике, что подтверждается сравнительным анализом параметров, представленном в табл. 2.1.

Разработанные технологические процессы позволяют управлять структурными свойствами тонких пленок кремния с нанокристаллическими включениями. Установлены зависимости различных свойств (электрофизических, оптических, термоэлектрических, фотоэлектрических и радиационных) от размеров нанокристаллов и соотношения аморфной и нанокристаллической фазы [2.54.- 2.60].

Параметр материала	Аморфный кремний	Нанокристаллический кремний
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,75	1,98 – 2,24
Подвижность электронов, см <sup>2</sup> /(В·с)	0,1	40
Подвижность дырок, см <sup>2</sup> /(В·с)	0,001	0,2
Фоточувствительность $(\sigma_{ph}/\sigma_d)$	$7 \cdot 10^3$	5·10 <sup>5</sup>
Стабильность (деградация фото характеристик)	на 35%	на 10%

*Таблица* 2.1. Сравнение параметров пленок аморфного и нанокристаллического кремния На основе данного материала можно получать высокочувствительные фотоприемники видимого и ультрафиолетового излучения, светоизлучающие приборы, тонкопленочные солнечные элементы наземного и космического применения с расширенной полосой детектирования и радиационной стойкостью, тонкопленочные транзисторы с повышенной стабильностью для широкоформатных дисплеев и индикаторных панелей.

# 2.1. Технология получения и свойства наноструктурированного кремния

Нанокристаллический кремний (nc-Si) представляет собой аморфную матрицу, в которой расположены нанокристаллиты. Другими словами, это промежуточная фаза между аморфным и микрокристаллическим кремнием. Методы получения нанокристаллических кремниевых пленок базируются на методах, которые используются для получения аморфного кремния. Нанокристаллические кремниевые пленки можно получить непосредственно теми же методами, что и аморфные, путем обеспечения соответствующих технологических параметров данного метода или путем перекристаллизации аморфных пленок.

Для нанесения пленок nc-Si используются физические (лазерное испарение, ионно-плазменое или магнетронное распыление), химические (химическое газофазное осаждение) и физико-химические методы (разложение силана в магнетронной камере). Для формирования кремниевых нанокристаллитов в аморфных пленках используют лазерную и термическую перекристаллизацию, имплантацию ионов кремния и анодирование.

Метод лазерного испарения или импульсного лазерного осаждения (ИЛО) состоит в испарении атомов мишени под действием лазерного луча и последующем осаждении их на подложке. Механизм образования кремниевых наночастиц в данном методе может быть объяснен тремя стадиями образования, пассивацией дефектных центров и изоляцией кремниевых наночастиц. Во время распыления кремниевой мишени образовываются кремниевые кластеры, которые содержат много дефектных центров.

Эти кремниевые кластеры осаждаются на подложку и являются зародышами будущих нанокристаллитов, которые растут за счет присоединения соседних кластеров или новых из газовой фазы. Дефектные центры нанокристаллитов связаны с наличием на их поверхности оборванных связей, которые пассивируются после отжига в атмосфере азота.

Для уменьшения размеров кремниевых нанокристаллитов проводят окисление пленок, которое вызывает образование вокруг наноструктур SiO<sub>x</sub>, т.е. изоляцию наночастиц. Очевидно параметрами, которые будут определять осаждение нанокристаллической кремниевой пленки, являются плотность энергии и длина волны лазера, температура подложки, давление газа в газовой камере.

Однако на сегодня недостаточно исследований относительно определяющих параметров в осаждении нанокристаллитов данным методом, имеются лишь сведения относительно влияния указанных параметров на размер нанокристаллитов.

Среди разных вариантов ионного распыления чаще для нанесения нанокристаллических кремниевых пленок используют ВЧ реактивное магнетронное распыление. Особенностью данной системы ионного распыления является наличие в прикатодной области электрического и магнитного полей, направленных перпендикулярно друг другу.

Благодаря магнетронному распылению увеличивается скорость нанесения пленок и рабочее давление уменьшается на порядок, а, следовательно, уменьшается и вероятность загрязнения пленок газовыми включениями. Как правило, в качестве реактивного газа используют водород. Было показано, что таким методом можно получить нанокристаллические кремниевые пленки в определенном диапазоне водородного растворения аргона и выше определенного порогового значения давления.

Так, нанокристаллиты формировались в пленке в диапазоне водородного растворения 30...80 % [2.1, 2.2]. При большем растворении имеет место пленочное отслоение. Это может быть обусловлено эффектом водородного травления поверхности пленки. С другой стороны, при условии оптимального водородного растворения, но из-за низкого давления (5 Па) кристаллизация не возникает, и пленка остается аморфной. При давлениях, выше 5 Па, кристаллизация имеет место, которая возрастает по мере роста давления. Это, очевидно, связано с тем, что кристаллизация возникает в результате химической реакции поверхности пленки с водородом, который может сильно зависеть от давления [2.2].

Итак, ключевым фактором в формировании нанокристаллитов методом реактивного магнетронного распыления является наличие водорода. Метод магнетронного распыления является простой технологией, которая обеспечивает осаждение нанокристаллических кремниевых пленок при сравнительно высокой скорости и низкой температуре.

Метод химического газофазного осаждения (CVD) основывается на химических реакциях, которые происходят в газовой фазе в приповерхностной области. Для нанесения нанокристаллических пленок кремния используют реакцию разложения моносилана или хлорсодержащих реагентов (Si<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>), что стимулируется нагреванием (TECVD, HWCVD) или тлеющим разрядом (RECVD).

Пленки нанокристаллического кремния можно получить методом PECVD, если условия плазмы являются близкими к переходному режиму  $\alpha - \gamma$  или, как его еще называют, режима порошкового образования. Информацию о переходе  $\alpha - \gamma$  дает измерение импеданса плазмы, так как известно, что этот переход сопровождается переходом плазмы от емкостного к резистивному типу [2.3, 2.4]. Ниже этого перехода ( $\alpha$  - режим) плотность

наноразмерных кремниевых кристаллитов и кластеров весьма мала, чтобы они объединились. При достижении условий переходного режима плотность кластеров становится достаточной для появления их агломерации и, таким образом, агломераты или наночастицы размером вплоть до 10 нм могут вносить вклад в выращивание. В режиме  $\gamma$  имеет место коалесценция агломератов, т.е. образование больших порошков, которые отрицательно заряжены из-за присоединения электрона и не могут вносить вклад в выращивание [2.3, 2.5]. Итак, лишь при условии сохранения параметров плазмы, близкими к параметрам переходного режима  $\alpha - \gamma$ , имеется возможность получать нанокристаллические пленки методом PECVD.

К главным параметрам, которые определяют появление переходного режима  $\alpha - \gamma$ , относятся: общее газовое давление, скорость потока силана и водородное растворение. Существует определенный диапазон давлений и скоростей потока силана, в пределах которых в газовой фазе формировались нанокристаллиты. Эти диапазоны подбираются конкретно для каждой технологической установки и в зависимости от других технологических параметров выращивания пленки. Так, в [2.5] было установлено, что оптимальный диапазон давлений составляет 2·10<sup>5</sup>-3·10<sup>5</sup> Па на частоте 13,56 МГц, в то время, как этот диапазон сдвигается к более низким значениям 1,4·10<sup>5</sup>-2·10<sup>5</sup> Па для пленок, осажденных при 40,68 МГц. Оптимальный диапазон для скоростей потока силана для частоты 13,56 МГц и давления 240 Па соответствует 2,5-7 см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> [2.3]. Водородное растворение моносилана значительно увеличивает скорость зародышеобразования. При отсутствии подачи водорода радикалы, сформированные плазменным разложением моносилана, больше вносят свой вклад в выращивание уже зарожденных частичек, чем в создание новых зародышей [2.6].

Кроме процессов, которые происходят в плазме, важное значение для зародышеобразования и роста пленки имеют процессы, которые происходят на границе подложка - плазма и, собственно, на самой подложке. В этих процессах влияющими факторами является водородное растворение моносилана и температура подложки соответственно. Высокая концентрация водорода сдвигает химическое равновесие процесса рост - травление, которые протекает на границе плазма - пленка, в направлении интенсивного травления энергетически невыгодных (аморфных) конфигураций структурной сетки растущей пленки. В результате происходит преобладающий рост кристаллических зародышей [2.7, 2.8]. Кроме того, введение водорода обеспечивает пассивацию оборванных связей нанокристаллитов во время пленочного выращивания. Температура подложки также управляет структурой пленки. Так, для высоких температур подложки поверхностный коэффициент больше диффузии радикалов, что благоприятно для занятия ими удобных мест для образования нанокристаллических кремниевых зародышей [2.8].

Рост нанокристаллической пленки в методе PECVD можно представить следующим образом. Зародышеобразование нанокристаллитов происходит, главным образом, в результате осаждения кремниевых нанокристаллитов малого размера из газовой фазы, которая обеспечивается параметрами плазмы, близкими к переходному режиму  $\alpha - \gamma$ . Другой возможный механизм зародышеобразования связан с диссоциацией кремниевых кластеров, которые осели на подложке, и следующей коалесценцией образованных кремниевых атомов. Этот процесс менее вероятен, но растворение силана водородом значительно увеличивает вероятность этого процесса. Рост нанокристаллитов в пленке происходит путем объединения двух соседних зародышей и/или присоединение кремниевых кластеров. При этом решающим фактором является температура подложки, под действием которой имеет место диссоциация водородных связей.

С целью оптимизации процесса нанесения нанокристаллических пленок методом PECVD и улучшения их свойств используют разновидности этого метода, а именно:

- увеличение частоты возбуждения плазмы в радиочастотном диапазоне;

- использование микроволновой плазмы;

- использование нестационарных методик PECVD;

- использование ускоренных электронов для возбуждения плазмы моносилана.

Наиболее распространенной частотой в РЕСVD системах является 13,56 МГц. Тем не менее, в последнее время был исследован процесс выращивания nc-Si пленок на 27,12 и 40,68 МГц, а также в условиях микроволновой плазмы на 2,45 ГГц. Использование высших частот предопределяет более эффективное разложение силана, что дает возможность уменьшить плотность приложенной мощности, увеличить скорость осаждения, снизить давление [11.4-11.8]. Нестационарные методики РЕСVD предусматривают импульсное переключение режимов осаждения и используются с целью получения в пленках нанокристаллитов контролируемого и одинакового размера [2.6, 2.7, 2.9, 2.10]. Для более эффективной ионизации моносилана используют ускоренные электроны, которые образовываются в аргоновой плазме, разгоняются до 100 эВ и вводятся в камеру осаждения [2.11].

Другим способом стимулирования разложения моносилана является нагрев. Для получения нанокристаллических кремниевых пленок было использовано специально разработанную модификацию данного метода. Суть данного метода состоит в распылении реагирующего газа (смесь моносилана и газоносителя) специальным соплом, которое сканирует подложку большой площади, на горячую подложку. В ходе одного сканирования образовывается сверхтонкий аморфный слой, в котором в перерыве

распыления под действием высокой температуры образовываются нанокристаллиты [2.12]. Итак, в этом методе решающим фактором в формировании нанокристаллитов является температура подложки. Разновидностью термически стимулированного CVD является осаждение из накаленной нити (HWCVD). Суть метода состоит в распылении моносилана на накаленной нити, которая расположена рядом с нагретой подложкой [2.13, 2.14]. Метод термически стимулированного CVD имеет ряд преимуществ по сравнению с PECVD: отсутствие водорода в процессе выращивания и столкновений высокоэнергетических частичек плазмы с поверхностью пленки, которая ухудшает качество пленки. Высокие температуры подложки приводят к конденсированной структуре пленки и ее гладкой поверхности, которая необходима для использования в пленочных устройствах. Однако, с другой стороны, отсутствие водорода будет служить причиной наличия оборванных связей, которая ухудшает электрические свойства пленок, а высокие температуры подложки вносят проблему их примесного загрязнения.

Для образования нанокристаллических кремниевых пленок используется разложение хлорсодержащих реагентов под действием плазмы. В данном методе ключевым фактором фазового перехода аморфный - нанокристаллический кремний является температура подложки. Причем существует определенная пороговая температура, ниже которой аморфная кремниевая сетка проявляет наибольший беспорядок, вызванный атомами хлора (поскольку его размер почти такой же, что и у кремния, а поверхность, которая растет, заканчивается большим количеством атомов хлора, чем водорода), а выше - имеет место ослабление напряжений сжимания, вызванных беспорядком. Кроме ослабления напряжений сжимания возможной причиной ориентированного фазового перехода аморфный - нанокристаллический кремний является увеличенная химическая реактивность SiCl - d (d - оборванная связь) и SiHCl комплексов, образованных в результате разрыва Si - Si связей атомным водородом, который обусловлен сильной электроотрицательностью атомов хлора. Преимуществом данного метода является возможность низкотемпературного выращивания нанокристаллических кремниевых пленок [2.15].

Метод разложения силана в магнетронной камере (MASD) представляет собой комбинацию двух процессов: разложение силана в плазме тлеющего разряда и магнетронное распыление кристаллической кремниевой мишени ионами, генерированными в том же тлеющем разряде.

Особенностью данного метода с точки зрения получения nc-Si пленок является то, что структура пленки формируется как из радикалов и нанокристаллитов, образованных в силан-аргоновой плазме, так и из частичек кремниевой мишени, которая распыляется. Т.е. в методе MASD сравнительно с методом PECVD появляются дополнительные центры кристаллизации. Кроме того, существует отличие между этими двумя методами и в условиях получения нанокристаллитов на подложке.

Характерным признаком MASD является повышенные температуры осаждения, которые, кроме того, увеличиваются в результате передачи энергии атомов кремния и ионов аргона, отраженных от кремниевой мишени, пленке. При достаточно высокой температуре осаждения подвижность частичек на поверхности пленки резко увеличивается, т.е. создаются благоприятные условия для образования нанокристаллитов.

Более того, высокие температуры осаждения приводят к низкому содержанию водорода в пленках [2.17, 2.18]. Итак, решающим фактором в формировании нанокристаллитов в данном методе является температура подложки. Основное преимущество данного метода заключается в возможности получения нанокристаллических кремниевых пленок с низким содержанием водорода.

К другому направлению получения нанокристаллических кремниевых пленок следует отнести формирование нанокристаллитов в аморфной пленке под воздействием определенных внешних факторов: отжиг, лазерное облучение, имплантация ионов кремния.

Идея перехода от аморфной к нанокристаллической фазе при температурной кристаллизации заключается в том, что при действии высоких температур имеет место диссоциация водородсодержащих связей и образование связей Si - Si, т.е. рост кристалличности. При этом фактором влияния на процесс образования нанокристаллитов, очевидно, является температура отжига [2.19].

Тем не менее, существенным недостатком данного метода является использование высоких температур, которые нежелательны и недопустимы для определенных видов подложки. Поэтому приобрел широкое распространение другой метод кристаллизации аморфных пленок - лазерный.

Суть метода состоит в том, что аморфная пленка подлежит действию наносекундних импульсных влияний излучения эксимерного лазера. При этом все излучение поглощается в пленке и не нагревает подложку выше точки плавления за время импульса.

Под действием лазера в пленке формируются макроскопические области расплава, из которых формируются нанокристаллиты. Условием появления нанокристаллитов в данном методе является использование плотности энергии в импульсе выше пороговой величины.

Согласно литературным данным, этот порог составляет 120 - 150 мДж/см<sup>2</sup> в зависимости от экспериментального оборудования. Однако кристаллизация имела место не только при действии одиночного импульса с пороговой плотностью энергии, а и при действии определенного количества импульсов с величинами плотности энергии значительно ниже порога.

Итак, к решающим факторам появления нанокристаллитов в аморфной пленке относятся плотность энергии импульса и количество импульсов [2.19, 2.20].

Еще одним методом получения нанокристаллического кремния является имплантация ионов кремния в аморфную пленку. Имплантация проводилась ионами кремния с энергиями 30 - 120 кэВ и дозами  $10^{12}...10^{14}$  CM<sup>-2</sup>. Как было установлено в [2.21], имплантация ионов кремния создает как дефекты в пленке аморфного кремния, так и нанокристаллиты. Однако при этом важно, чтобы исходная пленка аморфного кремния не содержала центров кристаллизации. В противном случае будет иметь место не образование нанокристаллитов, а интенсивная кристаллизация пленки [2.21].

### 2.2. Структурные свойства нанокристаллического кремния

Как уже упоминалось, по структуре нанокристаллический кремний занимает промежуточное место между аморфным и микрокристаллическим кремнием. Источником уникальных свойств тонких пленок nc-Si являются квантово-размерные эффекты в кремниевых нанокристаллитах [2.18].

Как правило, размер кристаллитов в nc-Si пленках лежит в пределах 2-10 нм [2.22]. Объемная доля кристалличности ( $X_c$ ) этих пленок изменяется в зависимости от метода получения. Для пленок, полученных методами PECVD и MASD, величина Хс находится в диапазоне 2...20%. Для пленок, полученных реактивным магнетронным распылением, – 40...60%, а для пленок, нанесенных EBEP CVD и PECVD из микроволновой плазмы, величина Хс достигала 70...90%. Поскольку существует связь свойств пленки с ее структурой, то для прикладных применений важно определить факторы, влияющие на размер нанокристаллитов и объемную долю кристалличности.

Для метода ИЛО такими факторами влияния являются температура подложки, давление гелия, длина волны и плотность энергии лазера. Размер нанокристаллитов возрастает при росте температуры подложки, давления гелия, длины волны лазера и при уменьшении плотности лазерной энергии [2.23, 2.24].

В методе реактивного магнетронного распыления к определяющим параметрам влияния относятся общее давление и парциальное давление водорода (водородное растворение). При росте общего давления от 5 до 15 Па Хс изменяется от 80 до 92% [2.2]. Когда парциальное давление водорода увеличивалось от 65 до 73%, объемная частица кристалличности сначала возрастала, а дальше начинала спадать. Максимальная кристалличность была достигнута при 70% водородном растворении, которая составляла 58,3 % [2.1, 2.25].

Факторами влияния на структурные свойства nc-Si пленок, осажденные обычным методом PECVD, являются давление, температура подложки, приложенная мощность, скорость водородного потока и содержание моносилана в его смеси с газоносителями. К главным параметрам в методе EBEP CVD относятся напряжение, приложенное к подложке, и наличие/отсутствие электронного смещения. Когда давление увеличивалось от 1 · 10<sup>5</sup> до 3 · 10<sup>5</sup> Па, X<sub>c</sub> уменьшалась от 15 до 5% [2.5]. Рост температуры подложки в диапазоне 200...260<sup>0</sup>C приводит к росту X<sub>c</sub> в пределах 57-76% [2.7]. Размер нанокристаллитов увеличивается, когда часть моносилана в его газовой смеси (S) и скорость водородного потока возрастают. При S в пределах 2,0...6,7% размер нанокристаллитов находится в диапазоне 3,2...5,3 нм, а при скорости водородного потока 50...10 см<sup>3</sup>/мин нанокристаллиты имели размер 2...8 нм [2.18, 2.26].

В методе EBEP CVD при уменьшении приложенного к подложке напряжения от -150 до -15 В X<sub>c</sub> возрастает от 0 до 69%. Если при напряжении -15 В использовать электронное смещение, то X<sub>c</sub> можно дополнительно увеличить до 89% [2.11].

Еще одним способом получения nc-Si пленок с контролируемым размером нанокристаллитов является использование нестационарных методик PECVD. Одна из таких методик использует меандроподобную модуляцию плазмы, т.е. модуляцию прямоугольными импульсами. Во время периода горения плазмы наночастицы зарождаются и растут при условии перехода  $\alpha - \gamma$ ; при этом на подложку осаждается аморфная пленка, а во время затухания плазмы эти частички осаждаются на подложку. Контролируя эти периоды, можно управлять размерами и количеством наночастиц в пленке [2.6, 2.7, 2.9, 2.10]. Данный метод базируется на трех фазах выращивания, которые имеют место в плазме силана, разбавленного аргоном:

- стадия зародышеобразования частичек размером около 2 нм, где концентрация частичек возрастает, а их размер остается постоянным;

- стадия группирования частичек, которая дает начало образования больших частичек и уменьшения концентрации частичек;

- стадия (с 20...40 нм), на которой коагуляция прекращается, а частички растут более медленно накоплением кремниевых радикалов на их поверхности.

Было показано, что температура газа играет важную роль в процессе формирования частичек, задерживая появление начальных кристаллитов и в большей мере начало их коагуляции.

Время начала зародышеобразования частички  $(t_1)$ , коагуляции  $(t_2)$  и молекулярного накопления  $(t_3)$  для трех температур осаждения (25, 100 и 150°С) представлено ниже:

 $T = 25^{\circ}C$ ,  $t_1=0,001-0,01$  c,  $t_2=0,15$  c,  $t_3=4$  c;

T = 100°C,  $t_1$ = 0,35 c,  $t_2$ =2c,  $t_3$ =13 c;

 $T = 150^{\circ}C, t_1=1c, t_2=10c, t_3=20c.$ 

С точки зрения этих результатов образец, осажденный при 150°С и продолжительности 5 с так же, как и образец, осажденный при 100°С и продолжительности 1 с может содержать лишь кристаллиты размером в несколько нм, которые образовались на первой стадии зародышеобразования. Кроме того, образец, осажденный при 100°С и периоде плазмы 5 с, может быть сформированный наночастицами сразу после процесса коагуляции, т.е. большими кристаллитами. Однако такая пленка содержит также меньшие частички размером 1...2 нм, которые начали свой рост позднее в период подачи плазмы [2.7, 2.9, 2.10].

В полученных пленках фиксируется средний размер нанокристаллитов, поскольку имеет место разброс их размеров, а для прикладного применения важно, чтобы размеры нанокристаллитов были приблизительно одинаковыми. С этой целью было предложено еще одну нестационарную методику.

Главной идеей образования nc-Si одинакового размера является обособления зародышеобразования и процессов кристаллического выращивания. Было установлено, что водородное растворение моносилана значительно увеличивает скорость зародышеобразования. При отсутствии подачи водородного импульса радикалы, сформированные плазменным распылением моносилана, больше вносят свой вклад в создание уже образовавшихся частичек, чем в создание новых зародышей.

Импульс водорода принуждает nc-Si частички, выращенные в предыдущем цикле, перейти из плазменного блока в камеру осаждения с одновременным зародышеобразованием nc-Si. При этом были получены монодисперсные частички nc-Si диаметром 8 нм с разбросом размеров 1 нм. Увеличивая количество циклов подачи газовых импульсов, можно повышать плотность точек на единицу площади и даже можно осаждать многослойное накопление nc-Si частичек [2.6].

Основное влияние на размер и степень кристалличности в методе TECVD осуществляет температура подложки. Так, при росте температуры подложки от 620 до 660°С размер нанокристаллитов изменялся от 3...6 нм до 8...12 нм, а доля кристалличности лежала в пределах 20...50% [2.12].

При получении пленок путем термической перекристаллизации, очевидно, управлять размером и степенью кристалличности можно температурой и временами отжига. Увеличивая оба этих параметра, можно повысить кристалличность пленок.

Причем было установлено, что температура отжига влияет на кристаллизацию в разной мере в зависимости от температуры подложки во время осаждения пленки. В период низкотемпературного осаждения в пленке создается большое количество зародышей, в результате чего во время следующего высокотемпературного отжига часть кристалличности резко будет возрастать. Когда образец осаждается при высокой темпера-
туре, зародышеобразование является небольшим, поэтому и влияние отжига на кристаллизацию мало [2.12].

Тем не менее, однократный отжиг не дает четкого контроля размеров наночастиц. Поэтому используют метод циклического осаждения, который состоит в периодической смене циклов осаждения тонких слоев аморфного кремния и их отжиг в водороде.

В результате осажденная пленка имеет слоистую структуру, шаг которой отвечает толщине слоя, который осаждается за один цикл. Кроме того, каждый слой имеет различную структуру, которая связана с неравномерным распределением водорода по толщине слоя.

Водород за время отжига не проникает на всю глубину осажденного в предыдущем цикле слоя, поэтому имеет место смена слоев с разной шириной запрещенной зоны. Нанокристаллиты формируются в аморфных областях с повышенным содержимым водорода. Если пленку с такой структурой дополнительно отжечь в вакууме, то доля кристалличности возрастет, а размер кристаллитов почти не изменится, так как он ограничивается интерфейсами с повышенным содержанием водорода между слоями.

Итак, изменяя условия отжига в водороде, можно изменять толщину слоев, а, таким образом, контролировать размеры нанокристаллитов. Пленки, которые были однократно отожжены в водороде, а потом в вакууме, становились при этом поликристаллическими [2.27].

При лазерной перекристаллизации фактором влияния на структуру nc-Si пленок является плотность лазерной энергии в импульсе. Когда плотность энергии в импульсе ниже порога плавления, размер кристаллитов составлял 3 нм, а когда эта величина превышала порог плавления, кристаллиты имели размер 4...5 нм [11.20].

В режиме твердофазной кристаллизации увеличение плотности энергии лазера в импульсе тоже приводило к росту нанокристаллического размера. Так, при увеличении плотности энергии от 75 до 100 мДж/см<sup>2</sup> размер нанокристаллитов изменялся от 1,8 до 3,0 нм [2.19].

Другим возможным способом влияния на размер нанокристаллитов является окисление, проведенное на воздухе или в результате анодирования. В любом случае окисление вызывает уменьшение размера кристаллитов в результате образования вокруг них  $SiO_x$  [2.28, 2.29]. Размер нанокристаллитов в свежеосажденных пленках составлял 3 нм, а в анодированных - меньше 2 нм.

Для пленок, выращенных реактивным магнетронным распылением, было установлено, что форма кристаллитов отвечает эллипсоиду, удлиненному вдоль направления <111> и почти изотропному в перпендикулярных направлениях. Средний размер кристаллита вдоль <111> приблизительно равен 9 нм, а в перпендикулярном направлении – 3...4 нм.

Однако было установлено, что анизотропия формы нанокристаллита зависит от его ориентации. В частности пленки, для которых характерна

ориентация кристаллитов <100>, демонстрируют меньшую анизотропию их кристаллической формы, чем пленки с другими ориентациями [2.30].

Для пленок, выращенных ИЛО, сообщалось, что нанокристаллиты являются сферическими монокристаллами [2.24].

Кристаллическая структура нанокристаллита кремния также является до сих пор предметом споров. Однако большинство исследователей сходятся к тому, что эта структура отличается от алмазоподобной структуры объемного кремния. В литературе приводятся разные типы кристаллической структуры кремниевых нанокристаллитов в зависимости от метода и условий получения nc-Si пленок.

В пленках, осажденных ВЧ реактивным магнетронным распылением, нанокристаллиты имеют тетрагональную микроструктуру, которая может быть обусловлена двумя причинами: решеточное искажение, которое вызывается поверхностным напряжением пленки, и протекание разных химических процессов на ростовой поверхности, активное участие в которых принимает водород [2.1, 2.25, 2.31].

# 2.3. Фотоэлектрические процессы в пленках нанокристаллического кремния

Пленки nc-Si используются для создания различных электронных и оптоэлектронных приборов, в частности, фотоприемников, солнечных элементов. В большинстве работ, посвященных изучению электрических и фотоэлектрических свойств данного материала, измерения проводились на пленках, толщина которых близка к 1 мкм. В то же время в электронных и оптоэлектронных структурах, используются пленки существенно меньшей толщины (сотни и даже десятки нанометров).

Проведенные исследования, показали, что величина проводимости и фотопроводимости пленок nc-Si зависит от их толщины, причем характер изменения данных параметров при изменении толщины различен для нелегированных и легированных пленок.

Проблема интерпретации данных по фотопроводимости пленок толщиной, составляющей десятки и сотни нанометров, связана в тем, что толщина сравнима с диффузионной длиной неравновесных носителей заряда (50–150 нм) и характерными размерами области приповерхностного искривления зон, возникающего в результате наличия поверхностных состояний.

Помимо этого, вблизи поверхности пленки находится слой толщиной 10-20 нм, концентрация дефектов в котором превосходит концентрацию дефектов в объеме на 2-3 порядка. Указанные особенности затрудняют выяснение факторов, определяющих фотопроводимость тонких пленок nc-Si. В частности, уменьшение фотопроводимости нелегированных пленок при уменьшении толщины связывают либо с увеличением концентрации де-

фектов в тонких пленках, либо с наличием положительного заряда в приповерхностном слое.

Что касается механизма проводимости по постоянному току nc-Si пленок, используют два основных подхода. Один из подходов базируется на квантовых эффектах, а другой на основе теории протекания. Согласно квантово-механическим представлениям, nc-Si пленка представляет собой систему кристаллических квантовых точек, введенных в аморфную матрицу.

Поскольку нанокристаллиты и аморфная фаза отличаются шириной запрещенной зоны, то на их границе образовывается гетеропереход. Данная проводимость является термически активированной и осуществляется следующим образом. Из-за уменьшения фононного рассеяния в малоразмерных системах энергия активации носителей заряда в кремниевых зернах сравнительно низкая.

В результате электроны сначала будут термически активированы к квантовым стенкам в гетеропереходах, а затем будут туннелировать сквозь барьер границы раздела. С ростом температуры осаждения количество кремниевых нанокристаллитов возрастает, приводя к росту проводимости гетеропереходов подобной структуры [2.32, 2.33].

С другой стороны, проводимость в nc-Si пленках можно объяснить с точки зрения теории протекания, не учитывая квантовые эффекты. Так, при достижении объемной доли кристалличности  $X_c$  критического значения порядка 16% в пленке образовывается перколяционный кластер из нанокристаллитов, что сопровождается ростом проводимости. В этом случае протекание тока осуществляется системой нанокристаллитов, и проводимость на много порядков превосходит проводимость аморфной матрицы. Если же объемная доля кристалличности меньше порога протекания, то перколяционный кластер не образовывается, и проводимость обусловливается свойствами аморфной фазы. Однако тонкие пленки, толщина которых сравнима с размером кристаллитов, некорректно рассматривать в теории проводимости как трехмерную систему. В случае двумерной системы образование перколяционного кластера происходит при объемной доле кристалличности > 50% [2.33].

Обе теории сходятся на том, что при росте  $X_c$  проводимость увеличивается. Так, при  $X_c < 30\%$  проводимость составляла  $10^{-10} \cdot 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, а при  $X_c > 50\%$  проводимость колебалась в диапазоне  $10^{-8} \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, энергия активации при этом составляла 0,22…0,6 эВ [2.32, 2.34]. Отсюда следует, что управлять проводимостью пленок можно, изменяя величину  $X_c$  с помощью технологических параметров.

В частности, при увеличении температуры подложки от 580 до 680°С проводимость возрастала от  $3,3\cdot10^{-8}$  до  $9,5\cdot10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, при этом энергия активации уменьшалась соответственно от 0,6 до 0,35 эВ, что связано с ростом X<sub>c</sub> [11.32]. При подаче силана с 15% водородным растворением

проводимость возрастала на 2 порядка по сравнению с пленками, выращенными в силане. Наличие водорода пассивирует оборванные связи, т.е. уменьшает фононное рассеяние в малоразмерных системах [2.32, 2.34].

Конечно, на величину удельной проводимости влияет отжиг, что является эффективным способом увеличения кристалличности пленки. Причем на величину проводимости влияет как температура, так и время отжига. Так, при росте времени отжига от 1 до 20 ч удельная проводимость возрастает от  $3,3\cdot10^{-8}$  до  $1,5\cdot10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, а при росте температуры отжига от 600 до 660°С проводимость увеличивается от  $1,4\cdot10^{-7}$  до  $1,5\cdot10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [2.32].

Пока речь шла о продольной проводимости пленок, величина которой довольно низкая. Однако следует рассматривать еще и поперечную проводимость. Было установлено, что поперечная проводимость nc-Si пленок значительно больше, чем продольная. Это обусловлено тем, что в тонких пленках по толщине может разместиться лишь 5...7 нанокристаллитов, т.е. увеличивается вероятность образования перколяционного кластера между верхним и нижним электродом, а, следовательно, и проводимость. Величина поперечной проводимости составляет 10<sup>-4</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Такое отличие в поперечной и продольной проводимости может использоваться в барьерных системах с малым поверхностным растеканием тока [2.33].

Важным параметром полупроводникового материала является подвижность носителей заряда. В nc-Si пленках было получено  $\mu_n=40$ cm<sup>2</sup> (B·c)<sup>-1</sup> и  $\mu_p=0,2$  см<sup>2</sup> (B·c)<sup>-1</sup> [2.64]. Данные величины подвижности носителей заряда позволяют использовать nc-Si пленки в тонкопленочных транзисторах. Поскольку эти транзисторы работают как элементы переключения, то подвижность носителей заряда активного слоя должна быть больше, чем 15 см<sup>2</sup>·(B·c)<sup>-1</sup>. Для сравнения в аморфном кремнии пригодного качества подвижность носителей заряда составляет меньше 2 см<sup>2</sup> (B·c)<sup>-1</sup>. Поэтому получение нового материала с высокой подвижностью носителей заряда очень актуально для создания тонкопленочных транзисторов и фотоприемников.

При комнатных температурах проводимость nc-Si пленки обусловлена термически активированным туннелированием по гетероквантовым точкам — нанокристаллитам. С уменьшением температуры резко возрастает прыжковая проводимость, которая обусловлена увеличением количества локальных состояний, которые принимают участие в проводимости.

Об изменении механизма электронного переноса свидетельствует тот факт, что с ростом частоты в области азотных температур проводимость возрастает более резко, чем в области комнатных температур. Однако суммарная удельная проводимость образца при снижении температуры уменьшается, что обусловлено тем, что туннельная составляющая проводимости больше, чем прыжковая составляющая.

При комнатной температуре доминирующий вклад в емкость образца вносит процесс зарядки/разрядки энергетических уровней квантовых

точек. Когда же температура уменьшается, больше локализованных состояний принимает участие в процессе зарядки/разрядки, приводя к росту предельной емкости и уменьшению емкости нанокристаллической фазы. Однако поведение суммарной емкости с уменьшением температуры отличается от поведения суммарной проводимости, которая обусловлена зависимостью процессов зарядки/разрядки от частоты. Так, в области низких частот доминирует зарядка/разрядка энергетических уровней квантовых точек. Поэтому в низкочастотном диапазоне при уменьшении температуры рост предельной емкости меньше, чем уменьшение емкости нанокристаллической фазы, и общая емкость образца уменьшается.

В области высоких частот преобладает зарядка/разрядка локализованных состояний предельных областей. Поэтому в высокочастотном диапазоне со снижением температуры рост предельной емкости больше, чем уменьшение емкости нанокристаллической фазы. Таким образом, общая емкость образца возрастает. Вообще проводимость образцов на переменном токе при комнатной температуре в диапазоне частот 1 кГц-1 МГц лежит в диапазоне 2,8-3,5 мСм, а емкость 4-10 нФ [1.35].

Далее рассмотрим оптические свойства nc-Si пленок. Самым характерным видом поглощения в полупроводниках является собственное оптическое поглощение, которое имеет место лишь при условии, что энергия квантов света не меньше ширины запрещенной зоны. Поэтому для нанокристиллического материала, у которого больше ширина запрещенной зоны, чем монокристиллического или аморфного кремния, коэффициент поглощения уменьшается на одной и той же длине волны.

Однако уменьшение абсолютной величины коэффициента поглощения происходит за счет сдвига его спектральной зависимости в видимый и УФ диапазон, который может иметь широкое прикладное применение. В частности нанокристаллический кремний используется в солнечных элементах с целью расширения их полосы детектирования, в фотоприемниках видимого и УФ излучения. Итак, изменяя технологические параметры выращивания нанокристиллического кремния, можно изменять величину коэффициента поглощения или сдвиг его спектральной характеристики.

В частности, спектральная характеристика коэффициента поглощения сдвигается в голубую область видимого диапазона с уменьшением температуры подложки, увеличением приложенной мощности и скорости водородного потока в методе PECVD [2.36].

Коэффициент преломления nc-Si пленок существенно меньше кристаллического кремния, а именно: 3,9 для c-Si и 2,0...2,15 для nc-Si на длине волны 633 нм. Такое отличие в показателях преломления обусловлено высокой пористостью nc-Si пленок. Поэтому изменяя пористость пленок изменением технологических параметров, можно управлять показателем преломления. Так, в методе реактивного магнетронного распыления с ростом расстояния мишень - подложка от 4 до 14 см пористость уменьшается, что ведет к росту коэффициента преломления от 2,0 до 2,45 [2.37]. В методе PECVD при росте части моносилана в его смеси с газоносителем от 0,5 до 2% показатель преломления возрастает от 2,0 до 2,15 [2.38].

Одним из наиболее интересных оптических свойств nc-Si пленок является их люминесценция. В частности в nc-Si пленках наблюдается сильная фотолюминесценция (ФЛ) в видимом диапазоне при комнатной температуре, которая не имеет места в случае монокристаллического кремния из-за не прямозонной структуры. Данное свойство nc-Si открывает перспективы для создания на его основе светоизлучающих приборов, которые, кроме того, будут совместимыми со стандартной кремниевой технологией.

Появление видимой ФЛ при комнатной температуре в nc-Si пленках обусловлено квантово-размерным эффектом, который возникает за счет наличия в аморфной матрице нанокристаллитов малого размера. Данный эффект, как уже обсуждалось выше, приводит к росту ширины запрещенной зоны, которая, в свою очередь, вызывает сдвиг оптического спектра поглощения или спектра возбуждения ФЛ в видимом диапазоне. Поскольку ширина запрещенной зоны определяется размером нанокристаллитов, то и расположение пика ФЛ в видимом диапазоне может определяться размерами нанокристаллитов [2.39].

Независимо от метода получения пленок поведение удельной фотопроводимости и фоточувствительности с ростом кристалличности однозначно. В частности, для PECVD пленок фоточувствительность уменьшается от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при росте  $X_c$  от 5 до 20%, а для MASD пленок при росте микроструктурного показателя от 0,65 до 1 фотопроводимость изменяется от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-9}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [2.40, 2.41]. Распределение нанокристаллитов в аморфной матрице неравномерное, и дефекты на их поверхности не пассивированы водородом, что создает дополнительные центры рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [2.41].

Управление величинами фотопроводимости и фоточувствительности возможно с помощью тех технологических параметров, которые влияют на микроструктуру пленки. В методе PECVD такими параметрами является температура подложки, скорость потока моносилана и водородное растворение силана.

Таким образом, нанокристаллические кремниевые пленки благодаря их уникальным свойствам могут использоваться в качестве активных слоев тонкопленочных транзисторов, в фотоприемниках видимого и ультрафиолетового излучения, светоизлучающих приборах, а также в тонкопленочных фотоэлектрических преобразователях.

## 2.4. Кремниевые композиционные материалы

Наличие в кремниевых нанокристаллических пленках аморфной матрицы обеспечивает высокую степень растворимости примесей редко-

земельных металлов. В монокристаллическом кремнии растворимость редкоземельных металлов, введение которых повышает радиационную стойкость этого материала, очень низкая и не превышает 0,01 ат.%, поэтому отсутствуют данные о функциональных возможностях кремниевых сплавов, легированных РЗМ, при увеличении их концентрации.

Для определения влияния P3M на свойства нанокристаллического материала необходимо установить зарядовое состояние примесей и природу их локального окружения. Для аморфного кремния было установлено, что все редкоземельные элементы входят в его состав в форме редкоземельного иона P3H 3<sup>+</sup> [2.42].

При этом возможны два лигандных окружения редкоземельных ионов: кислородное и силицидное. Для монокристаллического кремния с-Si и для пленок α-Si:Н оптически активным центром является РЗИ с содержанием кислорода в первой координационной сфере [2.43, 2.44]. Для пленок нанокристаллического кремния важно, кроме структуры оптического центра, расположение РЗИ в двухфазном материале: в нанокристаллах или аморфной матрице [2.44].

Однако следует отметить, что при вхождении РЗИ в состав материала в качестве примеси его вырожденные энергетические состояния испытывают некоторое расщепление полем лигандов, точное влияние которого зависит от его симметрии (эффект Штарка).

Нанокристаллические кремниевые пленки, легированные редкоземельными элементами, изготавливаются, как правило, физическими методами (ИЛО, магнетронным распылением). На данный момент исследованы nc-Si пленки, легированные Er, Tb та Yb. Легирование редкоземельными элементами (РЗЭ) значительно изменяет свойства пленок, поэтому определение ее концентрации играет важную роль. Содержание РЗЭ в пленке зависит от метода ее получения и содержания РЗЭ в исходных мишенях.

В методе ИЛО легированные nc-Si пленки получают из мишени Si:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Si:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2-10 вес.%). При этом концентрация РЗЭ в пленке составляет  $10^{19} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, что очень близко к содержанию РЗЭ в мишени. Поэтому метод ИЛО считается одним из самых перспективных методов для получения nc-Si пленок, легированных РЗЭ, с их высоким содержанием [2.45, 2.46].

В методе РЧ магнетронного распыления пленки получают или распылением мишени кремния с примесью РЗЭ, или одновременным распылением мишени Si и нескольких мишеней РЗЭ. В первом случае содержание Er в пленке составляло 0,02-0,2 ат% [2.47], во втором варианте эта величина была значительно выше и зависила от количества мишеней РЗЭ. Так, с увеличением количества мишеней Er от 3 до 8 содержание этого элемента в пленке возростало от 14 до 31 ат%, а при увеличении тербиевых мишеней от 3 до 5 содержание тербия в пленке возростало от 15 до 20 ат%. Причем соотношение ионов РЗЭ к кремнию в пленках, полученных при пяти мишенях Tb, больше чем для пленок, полученных при пяти Er мишенях. Это означает, что выход распыления тербия больше, чем эрбия [2.48, 2.49].

Таким образом, можно получать nc-Si пленки, легированные РЗЭ с контролированным содержанием.

После нанесения на подложку пленки отжигают для образования нанокристаллитов, так как свежеосажденные пленки являются преимущественно аморфными. При отжиге происходит также активация ионов РЗЭ, что необходимо для наблюдения ФЛ. Температура отжига обычно находится в диапазоне 500-1000<sup>0</sup>C, время – 3...5 мин., атмосфера - азот, кислород или вакуум [2.45, 2.46, 2.49].

# 2.5. Влияние редкоземельных элементов на свойства нанокристаллических пленок кремния

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют ряд уникальных свойств, объединение которых с электрическими свойствами кремниевой матрицы обеспечивает появление новых функциональных характеристик. Так, например, легирование кремния этими элементами повышает его термическую и радиационную стойкость [2.61], обеспечивает узкие термостабильные линии фотолюминесценции [2.62 - 2.64].

Специфические свойства РЗЭ обусловлены их электронным строением. Внешняя оболочка, а в большинстве элементов и следующая за ней оболочка, является одинаковой  $(5s^25p^66s^2, peжe 5s^25p^65d^16s^2)$ . По этой причине все лантаноиды имеют похожие химические свойства. Отличие состоит лишь в степени заполнения электронами 4f-подуровня. Поскольку внутренний 4f-подуровень экранирован внешними электронными оболочками, то длина волны фотолюминесценции не зависит ни от материала, в который введен РЗЭ, ни от температуры [2.64].

Разные типы кремния были исследованы в качестве матрицы для редкоземельных примесей: кристаллический кремний (с-Si), аморфный кремний ( $\alpha$ -Si:H), диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>), пористый кремний (por-Si), микрокристаллический кремний ( $\mu$ c-Si), нанокристаллический кремний (nc-Si). И хотя длина волны фотолюминесценции этих материалов определялась только РЗЭ, остальные характеристики излучения, а именно интенсивность фотолюминесценции и ее температурное затухание, определялись матрицей. Так, с ростом температуры от 4 до 300 К фотолюминесценция в аморфном кремнии уменьшается на 20-30 %, тогда как в кристаллическом материале уже при 77 К сигнал почти не регистрируется. Меньшее температурное затухание в  $\alpha$ -Si:H:Er объясняется его большей шириной запрещенной зоны по сравнению с с-Si:Er [2.65-2.67]. По этой же причине ожидается меньшее температурное затухание люминесценции и в нанокристаллическом кремнии. Кроме этого, нанокристаллиты излучают

свет в видимом диапазоне и могут быть эффективными активаторами для РЗЭ. От материала матрицы зависит и растворимость в ней примесей.

Например, растворимость Er в c-Si составляет 0,0004 ат%, а в α-Si:H – 0,14 ат% [2.68]. Наличие в пленках nc-Si аморфной составляющей предопределяет высокую степень растворимости в них редкоземельных примесей. Таким образом, нанокристаллический кремний является подходящим материалом матрицы для редкоземельных элементов.

Для определения влияния РЗЭ на свойства нанокристаллического материала большое внимание уделяют исследованиям зарядового состояния примесей и природы их локального окружения. Для аморфного кремния было установлено, что все редкоземельные элементы входят в его состав в форме РЗЭ<sup>3+</sup> [2.69]. В литературных источниках пока отсутствуют аналогичные исследования в пс-Si пленках, кроме работы [2.24], в которой сообщается, что эрбий также входит в состав нанокристаллического кремния в трех ионизированном состоянии.

В любом кремниевом материале возможны два лигандных окружения редкоземельных ионов: кислородное и силицидное. Было показано, что и для с-Si, и для пленок α-Si:Н оптически активным центром является РЗИ с кислородом в первой координационной сфере [2.70-2.73,2.62]. Для нанокристаллического кремния в работах [2.12, 2.20, 2.24] также рассматривался эрбий-кислородный комплекс, ответственный за наблюдаемую люминесценцию. Однако существует отличие в координационном числе Er-О-кластеров для кристаллической и аморфной матрицы: в с-Si:Er 6 атомов кислорода окружают эрбий, а в пленках α-Si:H:Er – 3 атома [2.68]. Из координационной теории известно, что одинаковые лиганды симметрично расположены в пространстве вокруг центрального атома, причем 6 атомов образуют октаэдрическую конфигурацию. Отличие Er–O-кластеров в разных матрицах состоит также в межатомных расстояниях: 2,25Å для кристаллического кремния и 2,07Å для аморфного [2.68]. Для пленок нанокристаллического кремния важным вопросом, кроме структуры оптического центра, является расположение его в двухфазном материале: в нанокристаллитах или аморфной матрице. Показано [2.12, 2.20, 2.24], что поле лигандов в Er-O-кластерах имеет кислородную октаэдрическую симметрию с расстоянием между атомами эрбия и кислорода 2,18Å. Структура оптически активного центра в нанокристаллическом кремнии является близкой к Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллическом кремнии, что, в свою очередь, свидетельствует о расположении этого центра внутри кристаллитов.

Однако сразу после осаждения пленок оптически активные центры не образуются в достаточном количестве для наблюдения фотолюминесценции. Поэтому, как указывалось выше, проводят отжиг для активации редкоземельных центров. Во время отжига происходит изменение структуры пленки, например, до отжига эрбиевые центры в пленках nc-Si:Er имели кубическую симметрию, а после отжига – более низкую симметрию, характерную для  $Er_2O_3$ . Причиной является то, что эрбий – геттер по отношению к кислороду и при отжиге связь Er–O становится более вероятней, чем Er-Si [2.71].

Наличие редкоземельных элементов в nc-Si пленках, главным образом, влияет на их оптические свойства, а именно, на фотолюминесценцию. Поскольку каждый РЗИ характеризуется своим набором дискретних энергетических уровней, то и люминесцентные пики наблюдаются на характерных для них длинах волн.

Например, при введении ионов Ег в пленки пс-Si наблюдается четкий пик фотолюминесценции на 1,54 мкм при комнатной температуре, который обусловлен излучательными переходами с первого возбужденного состояния  ${}^{4}I_{13/2}$  в основное  ${}^{4}I_{15/2}$  состояние [2.46, 2.50]. Как известно, на длине волны 1,54 мкм в ВОЛЗ наблюдаются минимальные потери, и разработка светоизлучающих приборов на основе nc-Si:Er очень актуальна для оптоэлектроники. Для нанокристаллических кремниевых пленок, легированных иттербием, характерна фотолюминесценция на длине волны около 1 мкм [2.45].

При введении ионов тербия в nc-Si наблюдается зеленое излучение (545 нм), обусловленное электронными переходами  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$  [2.48, 2.49]. Так как длина волны максимального пика фотолюминесценции не зависит от типа матрицы, то в нанокристаллическом кремнии можно ожидать следующие виды излучения. При введении ионов Eu<sup>3+</sup> в кремниевую матрицу должна наблюдаться красная линия на длине волны 620 нм, обусловленная электронными переходами  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ . В результате легирования Но фотолюминесценция должна происходить в инфракрасной области спектра (1,96 мкм) в результате излучательных электронных переходов  ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ . В этом же диапазоне происходит излучение в пленках nc-Si:Dy (1,53 мкм).

Однако следует отметить, что в примесном состоянии РЗИ происходит некоторое расщепление его вырожденных энергетических состояний полем лигандов, точное влияние которого зависит от его симметрии (эффект Штарка). Теория групп определяет точное количество штарковских компонент для этих уровней:  ${}^{4}I_{15/2}$  дает 5 линий для кубической и 8 линий для октаэдрической симметрии локального окружения Er, а  ${}^{4}I_{13/2}$ - 4 и 7 соответственно [2.74].

В то время, как длина волны излучения определяется, главным образом, типом редкоземельной примеси, ее эффективность зависит от механизма возбуждения (прямой или непрямой). Непрямой механизм возбуждения в кристаллическом кремнии состоит в генерации под действием света пары носителей заряда, объединенных в экситон, и дальнейшей их рекомбинации с передачей енергии редкоземельному иону (модель Ожерекомбинации экситонов) [2.75-2.76].



Рис. 2.1. ИК-спектры пленок сплавов аморфного кремния с иттрием (содержание иттрия: 1-1 - 5 ат.%; 1-4 - 10 ат.%; 1-3 - 12 ат.%; 1-2 - 20 ат.%; 1-5 - 25 ат.%)



Рис. 2.2. Оптические коэффициенты пленок аморфного кремниевого сплава Si-Y

В аморфном кремнии электрон из зоны проводимости захватывается дефектом в середине запрещенной зоны ( $D_0$ ) с образованием состояния  $D^-$  и за счет кулоновского взаимодействия энергия передается эрбиевому иону (модель Оже-рекомбинации при участии дефектов) [2.76]. В нанокристаллическом кремнии, как двухфазном материале, очевидно, имеют место оба механизма непрямого возбуждения: через нанокристаллиты и через аморфную матрицу. Однако, именно, нанокристаллиты определяются эффективными активаторами люминесценции в пленках nc-Si, легованих РЗЭ [2.25, 2.45, 2.49].

Известны два критических параметра для получения высокой эффективности активированной эмиссии: большое сечение поглощения активатора и эффективная передача энергии от активатора ионам. Кремниевые нанокластеры являются эффективными активаторами эмиссии эрбия благодаря большому сечению поглощения.

С другой стороны, этой величины может быть недостаточно для высокой квантовой эффективности, так как лишь малая часть энергии возбуждения передается от нанокластера эрбиевым ионам.

Главным ограничением является несовпадение энергии экситонов в кластерах и возбужденных состояний Er3+. Поэтому для повышения эффективности фотолюминесценции используют дополнительное легирование иттербием, который является активатором Er благодаря значительному перекрытию энергий первых возбужденных состояний этих примесей [2.77].

Эффективная фотолюминесценция в нанокристаллических кремниевых пленках определяется концентрацией примесей, размером кристаллитов и объемной долей кристалличности. Влияние объемной доли кристалличности на интенсивность ФЛ неоднозначно. С одной стороны, чем больше Хс, тем выше интенсивность ФЛ благодаря большому количеству активаторов в пленках. С другой стороны, с увеличением Х<sub>с</sub> интенсивность ФЛ падает из-за повышения неизлучательных переходов (рекомбинация на границах зерен).

Таким образом, интенсивностью фотолюминесценции можно управлять теми технологическими параметрами, которые определяют содержание редкоземельных примесей и структурные характеристики пленки (размер кристаллитов и объемная доля кристалличности).

РЗЭ влияют на магнитные свойства пленок. Так, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup> являются немагнитными примесями, а Gd<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> – магнитными в аморфном кремнии [2.69]. Однако отсутствуют сведения о магнитных свойствах пленок nc-Si с редкоземельными примесями.

Изучены процессы формирования тонких пленок новых кремниевых композитов, легированных иттрием и оловом, и исследованы их свойства в зависимости от состава и режимов осаждения методами электронно-лучевого испарения и ВЧ - магнетронного распыления. Установлено влияние содержания иттрия на ширину запрещенной зоны, которая с ростом концентрации иттрия от 5 до 30 ат.% изменялась в диапазоне 2,0...1,2 эВ. Методом ИК-спектроскопии установлены типы связей в полученных пленки Si-O, Si-H, Si-H<sub>2</sub>, Si-H-N, (рис.2.1). Элипсометрические исследования показали, что значение показателя преломления изменяется в диапазоне 3-1,5 (рис. 2.2)

Показано, что методы лазерной перекристаллизации обеспечивают изменение соотношения нанокристаллов в аморфной матрице в зависимости от удельной мощности лазерного излучения на длине волны 365 нм. Это приводит к формированию качественно новых материалов с управляемыми электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами (рис.2.3).

Нанокристаллитные пленки разработанных кремниевых композитов

обладали повышенной фоточувствительностью в видимом (рис. 2.4) и ультрафиолетовом (рис. 2.5, 2.6) диапазонах спектра.

Высокая чувствительность к ультрафиолету 0,6А/Вт может быть объяснена изменением строения энергетических зон и появлением квантовых уровней в зоне проводимости.



Рис. 2.3. Влияние мощности лазерной перекристаллизации на чувствительность пленки состава Si 67at.%-Y 30at.%-Sn 3at.%



Рис. 2.4. Люкс-амперная характеристика пленки состава Si-Y до и после перекристаллизации



Рис. 2.5. Влияние ультрафиолетового облучения на ВАХ гетероперехода с-Si / nc Si-Y после перекристаллизации



Рис. 2.6. Влияние ультрафиолетового облучения на ВАХ пленки Si-Y после лазерной перекристаллизации

Лазерная обработка приводит к росту проводимости пленки, что косвенно свидетельствует о появлении нанокристаллических включений.

Для формирования заметного количества нанокристаллов при импульсных обработках с меньшими плотностями энергии, необходимо использовать обработку серией импульсов. С изменением плотности энергии лазерных обработок меняется положение максимума «нанокристаллического» пика, которое, как известно, определяется средним размером нанокристаллов. Увеличение плотности энергии в импульсе приводит к увеличению среднего размера формирующихся зародышей нанокристаллов. Данные электронной микроскопии свидетельствуют также о том, что зародышеобразование при импульсных обработках ультрафиолетовым излучением происходит гомогенно.

Полученные результаты позволяют оценить изученные композиты с точки зрения перспективы их использования в электронной технике, а также привести к новым разработкам в этом направлении. Одним из путей повышения эффективности преобразования солнечной энергии является использование мультиморфных (каскадных) структур, которые представляют слоистые структуры, состоящие из полупроводников с разной шириной запрещенной зоны, например, германий, кремний, арсенид галлия, тройные соединения типа GaInAs, GaInP и т.д.

Назначение такой системы – максимальное преобразование узкого спектрального диапазона солнечного спектра гетеропереходом с оптимизированными по ширине запрещенной зоны слоями. Но при этом разработчики сталкиваются с проблемой совместимости слоев по структурным отличиям, коэффициентам линейного расширения и т.д.

Эта задача успешно решается на основе нанокристаллического кремния, легированного примесями иттрия, олова, редкоземельными элементами [2.51, 2.52].

Тонкие пленки кремниевых композитов толщиной 150 - 600 нм были получены вакуумными методами электронно-лучевого испарения и ВЧ магнетронного распыления предварительно синтезированных мишеней из кремния, легированного иттрием и европием. Пленки кремния наносились методом ВЧ - магнетронного распыления на частоте 27 МГц в аргоновой среде. После напыления часть образцов подвергалась действию лазерного облучения с длиной волны 356 нм, плотностью энергии в одном импульсе 80 мДж/см<sup>2</sup>, длительностью импульса 20 нс, частотой следования импульсов 1 Гц. Основные параметры полученных пленок кремниевых композитов, легированных РЗМ, представлены в работе [2.53].

Состав полученных пленок определялся методами вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС), рентгеноспектральным анализом, Ожеспектроскопией. Для пленок, полученных методом электронно-лучевого испарения мишеней, содержащих иттрий, было установлено наличие иттрия на уровне 1,8 ат.% только методом ВИМС. В то же время европий показал высокий уровень растворимости в кремниевой матрице на уровне 8-10 ат.%, что значительно выше по сравнению с его растворимостью в объемном монокристаллическом кремнии. Структурные свойства пленок, осажденных на подложки из монокристаллического кремния, исследовались с помощью атомной силовой микроскопии АСМ (рис.2.7).

Поверхность состоит из зерен диаметром 40-50 нм и высотой 1-2 нм с нечеткими границами. На макроуровне наблюдаются одиночные дефекты разной формы с диаметром до 200 нм и высотой до 20 нм. Шерховатость по базовой площади 5х5 мкм<sup>2</sup>: среднеарифметрическая 0,429 нм, среднеквадратичная 0.708 нм.



Рис. 2.7. ACM - изображение поверхности пленки кремния, легированного европием, при температуре осаждения 453 К

С повышением температуры осаждения поверхность пленки состоит из плотноупакованных с четкими границами зерен диаметром 25- 40 нм и высотой 1,5-3 нм (рис. 2.8). Шероховатость среднеарифметическая – 0,377 нм, среднеквадратичная – 0,487 нм. Толщина исследуемых пленок в зависимости от времени осаждения (10-40 мин) варьировалась от 120 до 600 нм. По данным растровой электронной микроскопии были получены сплошные пленки с низким уровнем дефектности (рис. 2.9). Размер единичных неоднородностей не превышает 0,1 мкм.



Рис. 2.8. ACM изображение поверхности пленки кремния, легированного европием, при температуре осаждения 523К

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии свежеосажденные пленки имели в большинстве случаев рыхлую аморфную структуру, и только при повышенной температуре начинают образовываться зародыши нанокристаллических включений (рис. 2.10). Размер этих образований лежит в пределах 20-100 нм.

Данные рентгеноструктурного анализа совпадают с результатами исследований просвечивающей электронной микроскопии, подтверждая в основном аморфную структуру пленок.





Рис. 2.9. РЭМ-изображение пленки nc-Si

Измерения электрической проводимости пленок согласуются со структурными исследованиями. Полученные образцы высокоомны, что характерно для нелегированного аморфного кремния.

Однако проводимость пленок, осажденных при температуре выше 523 К, возрастает на порядок (рис. 2.11). Согласно данных просвечивающей электронной микроскопии при высоких температурах образуется кристаллическая фаза. Очевидно, что наличие кристаллов в аморфной матрице упорядочивает ее структуру, т.е. уменьшает количество оборванных связей кремния. Это приводит к росту подвижности носителей заряда и соответственно проводимости.



Рис. 2.10. Изображения пленок nc-Si в ПЭМ, осажденных при температуре подложки 453 К (*a*) и 523 К (*б*)



Рис. 2.11. Зависимость проводимости пленок nc-Si от температуры осаждения

Отличительной особенностью полученных спектров оптического пропускания (рис. 2.12) является тот факт, что коэффициент прозрачности пленок, время осаждения которых составляет 10 мин, достигает 60 – 80 % для видимого и ИК- излучения, в то время, как пленки, осаждаемые в течение 40 мин, являются непрозрачными в видимом диапазоне. Следовательно, спектр пропускания с ростом времени осаждения сдвигается в низко-энергетическую часть спектра, что связано с поглощением излучения видимогодиапазона спектра 400-700 нм.

С позиций зонной теории это означает формирование более узкой запрещенной зоны материала, что характерно для микрокристаллического кремния с образованием нанокристаллических кластеров в результате дополнительного температурного отжига при более длительном напылении.

Особенности лазерной перекристаллизации ультрафиолетовым облучением тонких кремниевых пленок определяются исходной структурой пленок, которая, в свою очередь, зависит от таких технологических параметров электронно-лучевого испарения и ВЧ - магнетронного распыления, как температура подложки и время осаждения.

В зависимости от процесса зарождения нанокристаллов, их размеров, соотношения кристаллической и аморфной фаз происходят процессы самоорганизации, изменения межфазных границ, которые и приводят к различным механизмам фоточувствительности как в видимом, так и в ультрафиолетовом диапазонах спектра. Полученные экспериментальные результаты управления фотоэлектрическими свойствами гетероструктур открывает широкие возможности создания эффективных фотоэлектрических преобразователей.



Рис. 2.12. Спектры пропускания пленок nc-Si, время осаждения которых составляет 10 мин (*a*) и 40 мин (*б*)

# Литература к разделу 2

2.1. Zhao Z. X., Cui R. Q., Meng F. Y., Zhou Z. B., Yu H. C., Sun T. T. Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – Vol. 86. – P. 135 – 144.

2.2.Goncalves C., Charvet S., Zeinert A., Clin M., Zellama K. Nanocrystalline silicon thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 403 – 404. – P. 91 – 96.

2.3. Raniero L., Pereira L., Shibin Zhang, Ferreira I., Aguas H., Fortunado E., Martins R. Characterization of the density of states of polymorphous silicon films produced at 13,56 and 27,12 MHz using CPM and SCLC techniques // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 206 – 210.

2.4. Aguas H., Raniero L., Pereira L., Viana A. S., Fortunado E., Martins R. Role of the rf frequency on the structure and composition of polymorphous silicon films // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 183 – 187.

2.5. Suendo V., Kharchenko A. V., Roca i Cabarrocas P. The effects of RF plasma excitation frequency and doping gas on the deposition of polymorphous silicon thin films // Thin Solid Films. -2004. - Vol. 451 - 452. - P. 259 - 263.

2.6. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices // Materials

Science and Engineering, B. – 2003. – Vol. 101. – P. 19 – 23.

2.7. Певцов А. Б., Феоктистов А. Н. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, №7. – С. 89 – 94.

2.8. Teng L. H., Anderson W. A. Thin film transistors on nanocrystalline silicon directly deposited by a microwave plasma CVD // Solid-State Electronics. – 2004. – Vol. 48. – P. 309 – 314.

2.9. Viera G., Huet S., Bertran E., Boufendi L. Polymorphous Si thin films from radio frequency plasmas of SiH4 diluted in Ar: A study by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy // Journal of Applied Physics.  $-2001. - Vol. 90, N \ge 8. - P. 4272 - 4280.$ 

2.10. Viera G., Huet S., Mikikian M., Boufendi L. Electron diffraction and high-resolution transmission microscopy studies of nanostructured Si thin films deposited by radiofrequency dusty plasmas // Thin Solid Films. -2002. -Vol. 403 -404. -P. 467 - 470.

2.11. Ohshita Y., Yamaguchi K., Motegi H., Yamaguchi M. Effects of ions and electrons in electron-beam-excited plasma assisted CVD on nanocrystalline silicon film properties // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 237 – 239. – P. 1394 – 1398.

2.12. Zhang X., Han G. Microstructure and conductivity of large area nanocrystalline silicon films grown by specially designed thermal-assisted chemical vapor deposition // Thin Solid Films. -2002. - Vol. 415, P. 5 - 9.

2..13. Bruhne K., Schubert M. B., Kohler C., Werner J. H. Nanocrystalline silicon from hot-wire deposition – a photovoltaic material? // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 395. – P. 163 – 168.

2.14. Grandall R. S., Liu X. Elastic properties of amorphous and nanocrystalline silicon // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 395. – P. 78 – 83.

2.15. Shirai H. Role of chlorine in the nanocrystalline silicon film formation by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition of chlorinated materials // Thin Solid Fillms. -2004. - Vol. 457. - P. 90 - 96.

2.16. Голикова О. А., Казанин М. М., Кузнецов А. Н., Богданова Е. В. Наноструктурированные пленки a-Si:H, полученные методом разложения силана в магнетронной камере // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №9. – С. 1125 – 1129.

2.17.Голикова О. А., Казанин М. М. Особенности фотоэлектрических свойств наноструктурированных пленок гидрированного кремния // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, №10. – С. 1240 – 1243.

2.18. Shim J.-H., Seongil I., Cho N.-H. Nanostructural features on nc-Si:H thin films prepared by PECVD // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 234. – P. 268 – 273.

2.19. Ефремов М. Д., Болотов В. В., Володин В. А., Кочубей С. А., Кретинин А. В. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:Н на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №1. – С. 109 – 155.

2.20. Ефремов М. Д., Володин В. А., Федина Л. И., Гутаковский А. А., Марин Д. В., Кочубей С. А., Попов А. А., Минаков Ю. А., Уласюк В. Н. Получение нанокристаллических пленок кремния на подложках из полиимида с применением импульсного воздействия излучения эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, №13. – С. 89 – 94.

2.21.Голикова О. А. Фотопроводимость пленок наноструктурированного гидрированного кремния // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №6. – С. 730 – 733.

2.22. Голубев В. Г., Морозова Л. Е., Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. Проводимость тонких нанокристаллических пленок кремния // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 75 – 77.

2.23. Kim J.-H., Jeon K.-A., Shim E.-S., Lee S.-Y. Laser wavelength effect on the light emission properties of nanocrystalline Si on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition // Materials Science and engineering, B. -2002. - Vol. 89. - P. 70 - 72.

2.24. Kim J.-H., Jeon K.-A., Kim G.-H., Lee S.-Y. Optical properties of silicon nanocrystalline thin films grown by pulsed laser deposition // Optical Materials. -2005. - Vol. 27, No. - P. 991 - 994.

2.25. Zhao Z. X., Cui R. Q., Meng F. Y., Zhao B. C., Yu H. C., Zhou Z. B. Nanocrystalline silicon thin films prepared by RF sputtering at low temperature and heterojunction solar cell // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 3963 – 3966.

2.26. Park M.-B., Cho N.-H. Structural, chemical and optical features of nanocrystalline Si films prepared by PECVD techniques // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 190. – P. 151 – 156.

2.27. Афанасьев В. П., Гудовских А. С., Казак-Казакевич А. З., Сазанов А. П., Трапезникова И. Н., Теруков Е. И. Исследование образования и модификации нанокристаллических включений кремния в пленках а-Si:Н методом просвечивающей электронной микроскопии // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, №2. – С. 226 – 229.

2.28.Toyama T., Kotani Y., Shimode A., Okamoto H. Fundamental gap of luminescent nanocrystalline silicon thin film // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 266 – 269. – P. 563 – 597.

2.29. Myong S.Y., Kim S.S., Shevaleevskii O., Jun K.H., Konogai M., Lim K.S.. Proc. 29th ieee photovoltaic specialists conference (new orleans, usa, 2002) p. 1226.

2.30. Itoh T., Yamamoto K., Ushikoshi K., Nonomura S., Nitta S. J. Non-cryst. Sol., 266–269, 201 (2000).

2.31. S.Y. Myong, H.K. Lee, E. Yoon, K.S. Lim., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 557, 603 (1999).

2.32. Zhang X., Han G. Microstructure and conductivity of large area nanocrystalline silicon films grown by specially designed thermal-assisted chemical vapor deposition // Thin Solid Films. -2002. - vol. 415. - p. 5 - 9.

2.33. Голубев В. Г., Морозова Л. Е., Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. Проводимость тонких нанокристаллических пленок кремния // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, №1. – с. 75 – 77.

2.34. Goncalves C., Charvet S., Zeinert A., Clin M., Zellama K. Nanocrystalline silicon thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering // Thin Solid Films. -2002. - vol. 403 - 404. - p. 91 - 96.

2.35. Wang K., Chen H., Shen W. Electrical properties of nanocrystalline silicon thin films // Physica, B, 2003. – vol. 336, p. 369 – 378.

2.36. Wang Y. H., Lin J., Huan C. H. A. Structural and optical properties of a-Si:H/nc-Si:H thin films grown from Ar-H2–SiH4 mixture by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Materials science and engineering, B. -2003. -vol. 104. - P. 80 - 87.

2.37.Morales M., Leconte Y., Rizk R., Chateigner D. Anisotropic crystallite size analysis of textured nanocrystalline silicon thin films probed by x-ray diffraction // Thin Solid Films. – 2004. – vol. 450. – P. 216 – 221.

2.38. Певцов А. Б., Феоктистов А. Н. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда // Письма в ЖТФ. – 2002. – т. 28, №7. – С. 89 – 94.

2.39. Toyama T., Kotani Y., Shimode A., Okamoto H. Direct transition at the fundamental gap in light-emitting nanocrystalline si thin films // Applied physics letters. – 1999. – vol. 74, №22. – P. 3323 – 3325.

2.40. Голикова О. А., Казанин М. М., Кузнецов А. Н., Богданова Е. В., Наноструктурированные пленки a-Si:H, полученные методом разложения силана в магнетронной камере // Физика и техника полупроводников. – 2000. – т. 34

2.41. Zhao Z. X., Cui R. Q., Meng F. Y., Zhao B. C., Yu H. C., Zhou Z. B. Nanocrystalline silicon thin films prepared by rf sputtering at low temperature and heterojunction solar cell // Materials letters. – 2004. – vol. 58. – P. 3963 – 3966.

2.42. Koval V.M., Shmyryeva A.N. Nanocrystalline silicon heterostructure convertors // Book of abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Physics of Laser Crystals.- Yalta (Ukraine). - 2005. - P. NT4.

2.43. Wang Y.H., Lin J., Huan C.H. Structural and optical properties of a-Si:H/nc-Si:H thin films grown from Ar-H2-SiH4 mixture by plasma-enhanced chemical vapor deposition. // Materials Science and Engineering. - 2003. - B104. - P.80 - 87.

2.44. Мездрогина М. М., Трапезникова И. Н., Теруков Е. И., Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П., Природа примесных центров редкоземельных металлов и процессы самоорганизации в α-Si(H) // Физика и техника полупроводников. - 2002. - Т. 36, № 11. - С. 1337 - 1344.

2.45. HeY., Yin C., Cheng G., Wang I., Liu X., Hu G.Y. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 2. P. 797–803.

2.46. Liu X., Tong S., Wang I., Chen G., Bao X. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 10. – P. 6193–6195.

2.47. Tong S., Liu X., Wang I., Yan F., Bao X. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 5. P. 596–598.

2.48. Horwitz C.M., Boronkay S., Gross M., Davies K. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. A6. N 3. P. 1837–1842.

2.49. Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1348–1353.

2.50. Шевалеевский О.И., Цветков А.А., Ларина Л.Л. Взаимосвязь спиновых структурных дефектов и проводимости в пленках гидрированного нанокристаллического кремния с добавками углерода // ФТП. – 2004. –Т 38, вып. 5. – С. 547–549.

2.51. Пат. 36736 А Украина, МКИ Н01 L 31/04 Аморфний тонкоплівковий фоточутливий сіліконовий сплав / Рудой Б.А., Шмирєва О.М. - № 2000020563; Заявл. 01.02.2000; Опубл. 16.04.2001, Бюл. №3. – 8 с:1ил.

2.52. Шмырева А.Н., Коваль В.М. Особенности лазерной перекристаллизации тонких пленок кремниевых сплавов, легированных РЗМ // Электроника и связь. - 2007. - Ч.З. - С.27 - З2.

2.53. Коваль В.М., Шмырева А.Н., Душейко М.Г., Ясиевич Ю.В. Структурные, электрические и оптические свойства нанокристалличесчких пленок кремния // Харьковская нанотехнологическая Ассамблея. Тонкие пленки. -Харьков (Украина). - 2007. - С. 18 - 22.

2.54. Коваль В. М., Шмырева А. Н. Гетероструктурные преобразователи на основе нанокристаллического кремния // Радиотехника. - 2006. - Т.145. - С. 57 - 61.

2.55. Коваль В. М., Шмырева А. Н. Гетероструктурные преобразователи на основе нанокристаллических кремниевых пленок nc-Si:Eu // Материалы конференции "Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике". Харьков (Украина). – 2006. - Т.2. – С. 184 - 188.

2.56. Якименко Ю.И., Шмырева А.Н., Коваль В.М. Нанокристаллические пленки сплавов кремния и европия // Материалы VII Международного российско – украинского семинара «Нанофизика и наноэлектроника». – Санкт - Петербург (Россия). – 2006. - С. 91.

2.57. Коваль В.М., Шмырева А.Н., Душейко М.Г., Ясиевич Ю.В. Структурные, электрические и оптические свойства нанокристалличесчких пленок кремния // Харьковская нанотехнологическая Ассамблея. Тонкие пленки. -Харьков (Украина). –2007. –С. 18 - 22.

2.58. Koval V.M., Shmyryeva A.N. Nanocrystalline silicon heterostructure convertors // Book of abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Physics of Laser Crystals.- Yalta (Ukraine). – 2005. – P. NT4.

2.59. Шмырева А.Н., Коваль В.М., Ю.В.Ясиевич, Рудой Б.А., Душейко М.Г. Тонкопленочный нанокристаллический кремний, легированный иттрием, и гетероструктурные преобразователи на его основе // Материалы VI Международного российско – украинского семинара «Нанофизика и наноэлектроника». - Киев (Украина). - 2005. - С.120 - 121.

2.60. Коваль В.М., Шмирєва О.М. Дослідження домішкових. центрів Еи в кремнієвих плівках // Наукові вісті НТУУ »КПІ». – 2007. - № 5. – С.12 - 19. 2.61. Назыров Д. Э. Диффузия иттербия в кремнии // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, №9. – С. 1056 – 1057.

2.62. Мездрогина М. М., Трапезникова И. Н., Теруков Е. И., Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П. Природа примесных центров редкоземельных металлов и процессы самоорганизации в α-Si(H) // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №11. – С. 1337 – 1344.

2.63. Андреев Б. А., Соболев Н. А., Курицын Д. И., Маковийчук М. И., Николаев Ю. А., Паршин Е. О. Низкотемпературная фотолюминесценция кремния, легированного гольмием // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, №4. – С. 420 – 422.

2.64. Кудоярова В. Х., Кузнецов А. Н., Теруков Е. И., Гусев О. Б. Кудрявцев Ю. А., Бер Б. Я., Гусинский Г. М., Fuhs W., Weiser G., Kuehne Н. Влияние кислорода на интенсивность фотолюминесценции Ег (1,54 мкм) в пленках α-Si:H, легированных эрбием // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, №11. – С. 1384 – 1389.

2.65. Теруков Е. И., Кудоярова В. Х., Коньков О. И., Константинова Е. А., Каменев Б. В., Тимошенко В. Ю. Влияние локального окружения на кинетику спада фотолюминесценции Ег в аморфном гидрогенизированном кремнии // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №1. – С. 90 – 92.

2.66. Rozo C., Fonseca L. F., Resto O., Weisz S. Z. Luminescence of rare earth doped Si/ZrO2 co-sputtered films // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – Vol. 866. – San Francisco, CA (USA).– 2005. – P. 1–6.

2.67. Cerqueira M. F., Stepikhova M. V., Ferreira J. A. Photoluminescence of erbium doped microcrystalline silicon thin films produced by reactive magnetron sputtering // Materials Science and engineering, B. -2001. - Vol. 81. - P. 32 - 35.

2.68. Ундалов Ю. К., Теруков Е. И., Гусев О. Б., Кудоярова В. Х. Изучение влияния кислорода на интенсивность фотолюминесценции эрбия в пленках α-SiO<sub>x</sub>:H<Er>, полученных магнетронным способом // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, №7. – С. 853 – 858.

2.69. Sercheli M. S., Rettori C., Zanatta A. R. Magnetic properties of  $\alpha$ -Si films doped with rare-earth elements // Cond. – Mat. – 2002. – Vol 1. – P. 1 – 15.

2.70. Мездрогина М. М., Аннаоразова М. П., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Назаров Н. Формирование активных центров в пленках аморфного гидрированного кремния при легировании эрбием // Физика и техника полупроводников. – 1999 – Т. 33, №10. – С. 1260 – 1263.

2.71. Андреев А. А., Воронков В. Б., Голубев В. Г., Медведев А. В., Певцов А. Б. Влияние термического отжига на интенсивность полосы фотолюминесценции 1,54 мкм в легированном эрбием гидрогенизированном аморфном кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1999 – Т. 33, №1. – С. 106 – 109.

2.72. Мездрогина М. М., Мосина Г. Н., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н. Процессы самоорганизации и оптическая активность ионов Ег в пленках аморфного гидрированного кремния, легированного Ег // Физика и техника полупроводников. – 2001 – Т. 35, №6. – С. 714 – 717.

2.73. Мездрогина М. М., Аннаоразова М. П., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Назаров Н. Формирование активных центров в пленках аморфного гидрированного кремния при легировании эрбием // Физика и техника полупроводников. – 1999 – Т. 33, №10. – С. 1260 – 1263.

2.74. Vinh N. Q., Przybylinska H., Krasilnik Z. F., Gregorkiewicz T. Magnetooptical study of  $\text{Er}^{3+}$ -related center in selectively doped Si:Er // Physica, E. – 2003. – Vol. 16. – P. 544 – 546. 2.75. Ammerlaan C. A. J., Thao D. T. X., Gregorkiewicz T., Sobolev N. A. Photoluminescence of erbium-doped silicon: excitation power dependence // Физика и техника полупроводников. – 1999 – Т. 33, №6. – С. 644 – 648.

2.76. Теруков Е. И., Кузнецов А. Н., Паршин Е. О., Weiser G., Kuehne H. Фотолюминесценция эрбия в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном фосфором // Физика и техника полупроводников. – 1997 – Т. 31, №7. – С. 869 – 871.

2.77. Kozanecki A., Kuritsyn D., Jantsch W. On the role of Yb as an impurity in the excitation of  $\text{Er}^{3+}$  emission in silicon-rich silicon oxide // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28. – P. 850 – 854.

## Раздел 3. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ, АЛМАЗНЫЕ ПЛЕНКИ, ГРАФЕН)

#### 3.1. Методы получения и свойства фуллеренов

Издавна человеку были известны две кристаллические аллотропные модификации углерода: графит и алмаз. Открытие в 1990 году Крэтчмером метода получения фуллеренов, новой аллотропной модификации углерода, в макроскопических количествах дало начало интенсивным исследованиям и привело к появлению фактически новых разделов физики твердого тела, химии ароматичеких соединений, молекулярной электроники.

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Число атомов углерода в таком кластере не произвольно, а подчиняется определенной закономерности. Форма фуллеренов – сфероид, грани которого образуют пяти- и шестиугольники. Согласно геометрическому расчету, проведенному еще Эйлером, для построения такого многогранника необходимо, чтобы число пятиугольных граней было равно двенадцати, число же шестиугольных граней может быть произвольно. Такому условию отвечают кластеры с числом атомов N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84 и т. д.

Наибольший интерес экспериментальных исследований представляет фуллерен С60 ввиду его наибольшей стабильности и высокой симметрии.

В настоящее время опубликовано множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных различным аспектам физики С60 в различных состояниях: изолированная молекула, С60 в растворах и особенно С60 в твердотельном состоянии.

При температурах ниже 600К С60 образует молекулярные кристаллы. Кристаллы высокой чистоты (99,98%) и миллиметровых размеров могут быть выращены из газовой фазы. Принято называть фуллеренами изолированные молекулы углерода (Сп), фуллеритами – фуллерены в твердотельном состоянии, в том числе полимеризованные фуллереновые структуры.

К многообразным фуллереновым производным относятся также интеркалированные соединения и эндоэдральные фуллерены. При интеркаляции примеси вводятся в пустоты кристаллической решетки фуллерита, а эндоэдральные фуллерены образуются при внедрении атомов различного сорта внутрь кластера Cn.

### 3.1. Методы получения и свойства фуллеренов

#### Термическое разложение графита.

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При умеренном нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого материала на отдельные атомы.

При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, представляющих собой комбинацию шестиугольников. Из этих фрагментов и происходит построение молекулы С60 и других фуллеренов. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита, испарение графита сфокусированным солнечным лучом.

Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий. Чаще всего для получения фуллеренов применяется дуговой разряд с графитовыми электродами в гелиевой атмосфере. Основная роль гелия связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры.

Основа метода проста: между двумя графитовыми электродами зажигается электрическая дуга, в которой испаряется анод. На стенках реактора осаждается сажа, содержащая от 1 до 40 % (в зависимости от геометрических и технологических параметров) фуллеренов.

Для экстракции фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи, сепарации и очистки используются жидкостная экстракция и колоночная хроматография. На первой стадии сажа обрабатывается неполярным растворителем (толуол, ксилол, сероуглерод). Эффективность экстракции обеспечивается обработкой ультразвуком. Полученный раствор фуллеренов отделяется от осадка фильтрованием и центрифугированием, растворитель отгоняют или испаряют.

Твердый осадок содержит смесь фуллеренов, в различной степени сольватированных растворителем. Разделение фуллеренов на отдельные соединения проводят *методами колоночной жидкостной хроматографии* или жидкостной хроматографии высокого давления. Полное удаление остатка растворителя из твердого образца фуллерена осуществляется путем выдерживания при температуре 150-250°C в условиях динамического вакуума в течение нескольких часов. Дальнейшее повышение степени чистоты достигается при *сублимации* очищенных образцов.

На рис. 3.1. показана схема установки для получения фуллеренов, которую использовал В. Крэтчмер [3.1]. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц, величина тока от 100 до 200 А, напряжение 10-20 В.

Регулируя натяжение пружины, можно добиться, чтобы основная часть подводимой мощности выделялась в дуге, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием. При этом поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой, покрывается продуктом испарения графита, т. е. графитовой сажей.

Если получаемый порошок соскоблить и выдержать в течение нескольких часов в кипящем толуоле, то получается темно-бурая жидкость. При выпаривании ее во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, вес его составляет не более 10% от веса исходной графитовой сажи, в нем содержится до 10% фуллеренов С60 (90%) и С70 (10%). Описанный дуговой метод получения фуллеренов получил название «фуллереновая дуга».



Рис. 3.1. Схема установки для получения фуллеренов: 1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина; 3 – медный кожух; 4 – пружины

В описанном способе получения фуллеренов гелий играет роль буферного газа. Атомы гелия наиболее эффективно по сравнению с другими атомами «тушат» колебательные движения возбужденных углеродных фрагментов, препятствующих их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении углеродных фрагментов.

Изменение параметров процесса и конструкции установки ведет к изменению эффективности процесса и состава продукта. Качество продукта подтверждается как масс-спектрометрическими измерениями, так и другими методами (ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия и др.). Технология получения фуллеренов, разработанная сотрудниками Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ), представлена на рис. 3.2.

Линия по производству фуллеренов обеспечивает:

– ресурс непрерывной работы – 18 часов в сутки;

- компьютерное управление процессом электродугового испарения;

- скорость испарения графита 100-120 г/час;



Рис 3. 2. Схема производства фуллеренов, разработанная сотрудниками ПИЯ $\Phi$ 

производительность (в месяц):

- до 10 кг фуллереносодержащей сажи;

– до 10 кг катодного депозита, содержащего многослойные углеродные нанотрубы;

– до 500 г фуллерена С60 чистоты 99,5% или 400 г – чистоты 99,9% и до 50 г С70 чистоты 98%.

#### Каталитическое разложение углеводородов.

Наиболее существенные достижения в технологии получения фуллеренов основаны на проведении реакций термохимического разложения углеродосодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот подход, иногда называемый методом химического газофазного осаждения в парах (Chemical Vapor Deposition, CVD), использованный для промышленного получения тонких углеродных волокон, был впервые применен для получения фуллеренов в работе, где осуществлялся процесс термокаталитического разложения ацетилена над мелкодисперсными частицами железа при 700 °C.

Процесс схематически представлен на рис. 3. 3.



Рис. 3. 3. Схема установки для получения фуллеренов методом химического осаждения

Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку. Трубка помещенная в печь, где поддерживается температура 700-1000°С и продувается смесью газообразного углеводорода и буферного газа.

Типичный состав смеси –  $C_2H_2:N_2$  в отношении 1:10. В результате описанной процедуры, которая может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов, на поверхности катализатора образуются протяженные углеродные нити, металлические частицы, заключенные в многослойную графитовую оболочку, и многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятком микрометров, внутренним диаметром от 10 нм и внешним диаметром до 100 нм.

Процесс получения фуллеренов, основанный на использовании методов химического осаждения, особенно интенсивно развивается в последние годы, что связано с разработкой методов выращивания большого количества фуллеренов на поверхности специально приготовленной подложки (шаблона). Это открывает путь к созданию крупномасштабного промышленного производства приборов и устройств, содержащих фуллерены.

В результате многочисленных исследований было установлено, что наиболее высокая степень однородности фуллеренов, выращиваемых методом химического осаждения, достигается при использовании пористой подложки с максимально высокой степенью однородности пор.

При этом оптимальной является ситуация, когда поры заполнены частицами металлического катализатора, размер которых совпадает с размерами пор. Если поры обладают достаточной глубиной, а их поверхностная плотность достаточно велика, частицы характеризуются высокой степенью однородности.

Таким образом, основная проблема получения фуллеренов связана с приготовлением поверхности подложки и нанесением материала катализатора. В качестве подложки успешно использовались мезопористые пластины из оксида кремния, легированного металлическим катализатором, мембраны из анодированного оксида алюминия, микропористые кристаллы AlPO<sub>4</sub> и др.

## Абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения.

Наряду с электродуговым методом термического распыления графита, для получения нанотрубок применяется также лазерное облучение графитовой поверхности в атмосфере буферного газа. Именно этот метод был использован в пионерской работе, приведшей к открытию фуллеренов и удостоенной впоследствии Нобелевской премии по химии.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3.4. Лазерная абляция – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом. При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, т. е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно в данном случае тёмная, не светящаяся (этот режим часто называется лазерной десорбцией).

При мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твёрдыми и жидкими частицами.

Графитовая мишень диаметром 2,5 см помещена в длинную кварцевую трубку, которая расположена внутри цилиндрической печки, поддерживаемой при температуре порядка 1000°С. Буферный газ (гелий или аргон) прокачивался вдоль трубки с невысокой скоростью. Облучение торцевой поверхности мишени проводилось с помощью лазера с длительностью импульса 8 нс, луч которого фокусировался в пятно диаметром 1,6 мм.

Полная энергия излучения, включающая как первую ( $\lambda = 1,06$  мкм), так и вторую ( $\lambda = 0,532$ мкм) гармоники, составляла 140 мДж. Динамика развития факела, возникающего в результате лазерной абляции, изучалась с помощью не сфокусированных, задержанных по времени, импульсов излучения XeCl- лазера ( $\lambda = 308$  нм, длительность импульса 30 нс, плотность излучения 20 мДж·см<sup>-2</sup>).



Рис. 3. 4. Схемы установок для получения фуллеренов с использованием методов, основанных на абляции графитовой мишени под действием облучения: *a* - лазерная абляция; *б* - абляция в результате солнечного облучения

Продукты термического распыления графита уносились из горячей области вместе с буферным газом и осаждались на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты содержали наряду с фуллеренами и графитовыми частицами нанометровых размеров также многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм.

При введении в графитовый стержень металлических катализаторов, в качестве которых лучше всего использовать двойные сплавы, содержащие Ni, Co, Fe, Y и Pt, в результате лазерной абляции графита преимущественно образуются однослойные нанотрубки.

В оптимальных условиях синтеза содержание однослойных нанотрубок в осадке достигает 90%. Наряду с нанотрубками осадок содержит наночастицы и частицы аморфного углерода.

Важная отличительная особенность лазерного метода получения фуллеренов обусловлена высокой чувствительностью характеристик синтезируемых веществ к параметрам лазерного облучения.

К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

Дальнейшие исследования показали, что в качестве буферного газа можно использовать не только благородные газы (He, Ar), но и значительно более доступный N<sub>2</sub>.

Естественный путь развития метода получения фуллеренов, основанного на лазерной абляции графита, связан с использованием сфокуси рованного солнечного излучения. Эффективность подобного подхода связана с относительно низкой энергетической стоимостью солнечного излучения по сравнению с лазерным.

Схема одной из экспериментальных установок показана на рис. 3.4, б. Графитовая мишень, содержащая металлические частицы, которые играют роль катализатора, помещается в печь, нагреваемую с помощью источника мощностью 2 кВт до температуры около 120°С, и облучается сфокусированным солнечным светом. Катализатор представляет собой смесь мелкодисперсного Ni и Co с содержанием каждого 2 ат.%. Буферным газом служит аргон. Температура испарения облучаемой поверхности составляет 2900-3000 К.

## Основные представления о симметрии фуллеренов.

Фуллерены построены из пятиугольников и шестиугольников, в вершинах которых лежат атомы углерода. Наименьшим стабильным фуллереном является бакминстерфуллерен  $C_{60}$ , каркас молекулы которого состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 немного искаженных шестиугольников (рис. 3.5).

Диаметр молекулы составляет 0.71 нм. В структуре молекулы С60 все атомы углерода эквивалентны, каждый атом принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику и связан с ближайшими соседями двойной и двумя одиночными ковалентными связями. Непланарность молекул приводит к сильным напряжениям, вследствие чего фуллерены термодинамически менее стабильны, чем графит.

Следующим устойчивым гомологом  $C_{60}$  является  $C_{70}$ , за которым следуют  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{96}$  и т.д. В основе строения их молекул лежит одно из следствий теоремы Эйлера, которое говорит о том, что для формирования сферической поверхности необходимо *n* шестиугольников и 12 пятиугольников, за исключением *n* = 1.

Группа симметрии икосаэдра состоит из 120 элементов симметрии (рис. 3.6), включая 6 осей симметрии пятого порядка (через центры пентагонов), 10 осей третьего порядка (через центры гексагонов) и 15 осей второго порядка (перпендикулярно ребру между гексагонами).

Фуллерен С<sub>60</sub> получил название, которое слишком неудобно для повседневного употребления: гентриаконтацикло-гексаконта-триаконтаен. Однако возможность существования огромного числа изомеров требует введения более простой номенклатуры.



Рис. 3.5. Шаростержневая модель молекулы фуллерена-60



Рис. 3.6. Проекционная формула фуллерена-60

Так,  $C_{60}$  предложено называть фуллереном-60-(5,6), где цифры 5 и 6 указывают на структурные единицы молекулы – пятиугольники и шестиугольники, а цифра 60 обозначает общее число атомов углерода в молекуле. Так как у простейших фуллеренов существует только по одному стабильному изомеру, их названия упрощают до фуллерена-60 и фуллерена-70.

Шлегель предложил нумеровать атомы углерода по часовой стрелке, начиная с шестиугольника (рис. 3.7).


Рис. 3.7. Модель Шлегеля для нумерации атомов углерода

Для рассмотрения вопроса о длине связей в молекуле фуллерена достаточно вспомнить понятие гибридизации атомных орбит. Электронная оболочка атома углерода содержит четыре валентных электрона конфигурации  $s^2p^2$ . Валентные электроны атома находятся на разных орбитах, отличающихся друг от друга распределением электронного облака в пространстве.

Было предположено, что валентные электроны формируют связи не за счет чистых s,p,d,f - орбит, а за счет смешанных, гибридных орбит. При гибридизации обеспечивается гораздо большее перекрытие электронных облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов, чем в случае негибридизированных волновых функций. Благодаря этому происходит понижение энергии всей молекулы и упрочнение связей.

При  $sp^3$ -гибридизации углам между направлениями, вдоль которых гибридные волновые функции имеют максимумы, соответствуют тетраэдрические значения 109°28'. Гибридизация  $d^2 sp^3$  дает октаэдр.

В конфигурации алмаза каждый из четырех валентных электронов углерода принадлежит тетрагонально направленной *sp*<sup>3</sup>-гибридной орбитали, которая создает прочную сигма-связь с соседним атомом.

Для простоты принято говорить, что углеродные атомы фуллереновой клетки имеют  $sp^2$ -гибридизацию. Однако это не совсем так, поскольку это возможно только для планарных структур, а отклонение приводит к частичной регибридизации. Для C60 примешивание сигма-связей приводит к состоянию  $sp^2$ .

## Физические свойства фуллеренов.

Внешне фуллерены представляют собой мелкокристаллические порошки черного цвета, лишенные запаха. В воде, этаноле, ацетоне и других полярных растворителях они практически нерастворимы, зато в бензоле, толуоле, фенилхлориде растворяются с образованием окрашенных в красно-фиолетовый цвет растворов.

Энтальпия образования фуллерена-60 составляет приблизительно 42,5 кДж/моль, а С<sub>70</sub> – 40,3 кДж/моль. Это говорит о том, что они менее стабильны, чем графит (0 кДж/моль) и алмаз (1,67 кДж/моль), причем с увеличением размеров сферы (т. е. по мере увеличения числа атомов углерода) энтальпия образования асимптотически стремится к энтальпии графита, так как сфера все более напоминает плоскость.

Твердый  $C_{60}$  имеет гранецентрированную кубическую решетку при комнатной температуре, его плотность составляет 1,68 г/см<sup>3</sup>. Ввиду слабого межмолекулярного взаимодействия молекулы свободно вращаются. Ниже 0°С происходит превращение в кубическую решетку. Фуллерен-70, свободное вращение которого слегка затруднено по причине асимметричности молекулы, испытывает фазовый переход при более низкой температуре.

Из насыщенных растворов в ароматических растворителях фуллерены при низких температурах выпадают в виде кристаллосольватов вида  $C_{60}$ · $X_n$ , где в качестве X выступают бензол, толуол, стирол, ферроцен и другие молекулы.

Следует добавить, что из-за положительной энтальпии растворения фуллерена в большинстве растворителей при повышении температуры растворимость, как правило, ухудшается.

## Реакционная способность фуллеренов.

Фуллерены зачастую сравнивают с ароматическими углеводородами, что не совсем верно, так как наиболее типичные для бензола реакции замещения невозможны для фуллеренов, не имеющих атомов водорода. Можно выделить несколько основных типов реакций, характерных для фуллеренов.

## Реакции с переносом электрона.

Сравнение химического поведения фуллерена с другими молекулами показывает, что  $C_{60}$  обычно ведет себя как электрондефицитный полиолефин, для которого делокализация электронов не имеет такого же значения, как для бензола.

Принимая от 1 до 6 электронов, фуллерен-60 превращается в анион, причем в качестве доноров электронов могут выступать электрический

ток, щелочные или щелочноземельные металлы, или органические молекулы-доноры.

Анион фуллерена оказался весьма активным участником многих реакций, что открыло синтетические подходы к органической химии фуллерена (рис. 3.8).



 $M_n^{m+}C_{60}^{nm-}$  (M=Li, Na, K, Cs, Ca, Ba)

Рис. 3.8. Реакции с переносом электрона фуллереном-60

Электрохимическое восстановление фуллерена-60 может быть осуществлено в перхлорате тетра-*н*-бутиламмония (ТБАСЮ<sub>4</sub>), который достаточно полярен для растворения, образующегося по приведенной схеме темно-красного дианиона (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Электрохимическое восстановление фуллерена-60 в перхлорате тетра-*н*-бутиламмония

В качестве восстановителей по отношению к фуллерену могут выступать многие органические вещества, являющиеся достаточно энергичными донорами электронов. Первые такие комплексы были синтезированы простым смешиванием реагентов в подходящем неполярном растворителе, например, в бензоле. Получающиеся при этом комплексы с переносом заряда оказываются достаточно хорошо растворимыми в таких полярных растворителях, как бензонитрил или тетрагидрофуран, что исключительно облегчает их выделение.



Рис. 3.10. Образование комплекса на базе фуллерена-60, включающего шесть атомов платины



Рис. 3.11. Взаимодействие фуллеренаом-60 с литийорганическими соединениями

Высокое сродство молекул C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с переходными металлами. Изучение кристаллической структуры получающихся соединений привело к вы-

воду, что процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром по сути такой же, как и хорошо известная реакция комплексообразования с электрондефицитными алкенами.

Интересно, что образование комплекса, включающего шесть атомов платины, и соответственно имеющего на 6 двойных связей меньше, чем исходный фуллерен, увеличивает степень делокализации электронов в оставшихся бензольных кольцах (рис. 3.10). Проявление этого описывается уравниванием длин углерод-углеродных связей в восьми шестиугольниках.

Проявление молекулой  $C_{60}$  окислительных свойств по отношению к щелочным металлам, как было показано ниже, указывает на то, что фуллерен является электрон дефицитной молекулой. Рассмотрение же химического строения молекулы представляет фуллерен скорее как сопряженный полиен, в составе могут быть выделены фрагменты структуры искаженного радиалена и циклогексатриена, чем как «сверхароматическое» соединение. Характерной реакцией такого полиена оказывается нуклеофильное присоединение.

Уникальность фуллерена в этом случае заключается в исключительном разнообразии образующихся продуктов, что создает большие трудности для выделения их в чистом виде.

Фуллерен-60 легко взаимодействует с литийорганическими соединениями (рис. 3.11), образуя  $RC_{60}$ . Процесс проходит очень быстро; например, в толуоле осадок солей выпадает практически мгновенно.

## Реакционная способность фуллеренов.

Подобно алкенам, фуллерены легко образуют продукты циклоприсоединения (рис. 3.12). Многие из таких продуктов обладают замечательной устойчивостью, хотя при этом неизбежно нарушается идеальная сфера молекулы  $C_{60}$ , так как атомы углерода, к которым оказываются присоединенными заместители, обладают тетраэдрическими орбиталями ( $sp^3$ гибридизация), что деформирует молекулу.

Поэтому, несмотря на то, что многие реакции присоединения являются экзотермическими, выделение тепла по мере введения новых групп уменьшается. Наиболее интересными из этих реакций являются такие, в которых сфера молекулы раскрывается обратимо.

Это открывает путь к получению эндоэдральных соединений. Помещение внутрь сферы атома инертного газа приводит к нейтральным системам, а если внутри оказывается ион, образуется соль. Такие соли, получившие условное название «молекулярных атомов», необычны тем, что центральное «ядро» в них заряжено положительно, а окружающая его оболочка отрицательно.



Рис. 3.12. Реакции присоединения для фуллерена-60

Теоретически возможно помещение внутрь самых необычных молекул или молекул в необычных состояниях, обычное время жизни которых не превышает миллисекунд, например, синглетного кислорода, карбокатионов и др.

Показано, что многие из эндоэдральных соединений могут обладать высокой биологической активностью, что позволит применять их в медицине.

## Гидрирование.

С самого начала «эры фуллеренов» химиков, державших в руках молекулы содержащего двойные связи фуллерена, привлекала потенциальная возможность его гидрирования с образованием фуллерена (рис. 3.13).



Рис. 3.13. Модели гидридов фуллерена С<sub>60</sub>Н<sub>60</sub>-изомера, содержащего часть атомов водорода внутри сферы

Однако задача оказалась значительно труднее, чем представлялось ранее, настолько, что полностью восстановленного фуллерена  $C_{60}H_{60}$  не получено до сих пор. Исключительной нестойкостью обладают также не полностью восстановленные фуллерены, например,  $C_{60}H_{36}$ , что связано со значительной деформацией сферической формы молекулы.

Прямое восстановление фуллерена водородом на активированном угле с рутением в качестве катализатора возможно только в жестких условиях (высокое давление и температура) по схеме:

Наибольшая достигнутая степень гидрирования соответствует C<sub>60</sub>H<sub>50</sub> и C<sub>70</sub>H<sub>36</sub>, которые являются энергичными восстановителями.

### Окисление и реакции с электрофильными агентами.

Хотя восстановление фуллеренов кажется значительно более легким, учитывая склонность к принятию электронов (максимально может быть принято 6 электронов), многие реакции окисления, протекающие без раз-

рыва фуллереновой сферы и изменения общего характера связей, оказываются вполне осуществимыми.

Продукты окисления фуллеренов  $C_{70}O_n$  и  $C_{60}O_n$  могут быть найдены в составе фуллеренового экстракта, полученного при испарении графита в вольтовой дуге. Образование этих оксидов происходит при совместном действии кислорода и света. Так, в сосуде, в котором в течение полугода на солнечном свету хранили раствор  $C_{60}$  в толуоле, на стенках образовался коричневый налет, представляющий собой плохо растворимый в толуоле оксид  $C_{60}O$  (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Окисление фуллерена кислородом

### Реакции, сопровождающиеся раскрытием сферы.

При образовании фуллереновых молекул в результате испарения графита в вольтовой дуге в атмосфере гелия внутри молекулы может оказаться атом этого инертного газа. Однако такие комплексы, как HeC<sub>60</sub>, теряют инертный газ при обычных условиях приблизительно за 90 мс.

Если в составе графита присутствует, например, оксид лантана или карбиды других редкоземельных элементов, образуются комплексы состава  $LaC_{60}$ ,  $LaC_{70}$ ,  $LaC_{74}$  или  $LaC_{82}$ . Описаны эндоэдральные комплексы иттрия, скандия, церия, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и других элементов.

Интересно отметить, что в общем невысокий выход  $C_{82}$  при дуговом синтезе повышается в присутствии солей лантана (получается комплекс LaC<sub>82</sub>). Исследования показали, что атом металла внутри находится в степени окисления +3, а фуллереновая оболочка заряжена отрицательно:  $C_{82}^{3-}$ , то есть эндоэдральный комплекс одновременно оказывается и комплексом с переносом заряда (рис. 3.15).



Рис. 3.15. Комплекс LaC<sub>82</sub> (15 атомов углерода из 82-х убраны для наглядности)

Образование комплексов типа  $XC_{60}$ , где X – атом инертного газа, относительно легко происходит под давлением. Проникновение внутрь атомов аргона и более тяжелых инертных газов может происходить только в результате обратимого разрыва одной из связей С–С. Такой механизм образования комплекса получил название «оконного». Считается, что если окажется на время разорванной связь между пяти и шестичленным кольцами, возникнет девятичленное кольцо, которое достаточно велико для того, чтобы через него "протиснулся" даже атом ксенона.

### Химия фуллеренов.

В настоящее время, несмотря на ряд замечательных открытий в этой области химии и общее прояснение картины реакционной способности фуллеренов, ощущается недостаток глубоких и полных исследований, как практического характера, так и теоретических.

Интересным направлением обещает оказаться химия гетерофуллеренов, молекулы которых содержат атомы бора, серы, азота и других элементов вместо одного или нескольких углеродных атомов.

Исключительны перспективы получения эндоэдральных соединений: внутри молекул фуллеренов достаточно места, чтобы разместить там атом, ион или небольшую молекулу. Поэтому столь большое внимание привлекают реакции, в ходе которых сфера раскрывается, например, реакции гиперфторирования.

В будущем совершенно неожиданными могут оказаться открытия, связанные с высшими фуллеренами ( $C_{n>84}$ ), так как в настоящее время эти вещества практически недоступны в заметных количествах. Если вспомнить, что для фуллерена-60 число изомеров вида  $C_{60}XY$  исчисляется десятками, для высших фуллеренов их будет значительно больше.

Перечислим некоторые возможные области применения фуллеренов и их производных в ближайшем будущем:

- электронные и оптические устройства, основанные на применении фуллеренов или полимерных материалов на их основе;
- фотоматериалы и материалы для преобразования электрической энергии в световую;
- катализаторы;

- лекарственные средства.

Некоторые области применения пока остаются гипотетическими ввиду недостаточности современного уровня знаний:

- получение алмазов (в том числе тонких пленок);
- источники тока;
- молекулярные сита и устройства для аккумулирования газов;
- материалы для нелинейной оптики (лазеры);
- преобразователи солнечной энергии;
- сверхпроводники.

Не стоит сомневаться в том, что будущее химии фуллеренов окажется значительно интереснее любых прогнозов о нем.

### Понятие интеркаляции в фуллеритах.

Диаметр молекулы C60 велик по сравнению с размерами большинства элементов периодической таблицы. Следствием является очень большая для кристаллов, состоящих из атомов одного сорта, постоянная решетки (a = 1,42 нм; для сравнения в кремнии a = 0,54 нм, в германии a = 0,57 нм); для высших фуллеренов a еще больше. Из-за этого в межмолекулярные пустоты кристалла C60 могут внедряться, не деформируя решетку, атомы примеси.

Однако не все элементы могут формировать объемные интеркаляционные соединения. В основном это щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы.

Решающим фактором при этом является сумма работ выхода металла  $E_{M}$  и энергии когезии  $E_{\kappa}$ . Если эта сумма меньше уровня низшей незаполненной молекулярной орбитали  $E_{0}$ , то энергия интеркаляции  $E_{u} = E_{0} - E_{\kappa} - E_{M}$  положительна и создание трехмерных интеркаляционных соединений возможно. При интеркаляции примеси в фуллереновую матрицу могут создаваться структуры, представленные на рис. 3.16.

Интеркаляция может существенно влиять на физические и электронные свойства материала. Процесс интеркаляции характеризуется большим переносом заряда от атома примеси к молекуле C60 (в случае легирования фуллеренов щелочными металлами происходит полный перенос заряда к C60 из-за низкого потенциала ионизации атомов щелочных металлов).

При интеркаляции будет повышаться проводимость за счет атомов, поставляющих свои электроны, причем проводимость будет резко зависеть

от того, какие позиции заняты этими атомами. В случае щелочных металлов этот эффект проявляется очень сильно.



Рис. 3.16. Строение элементарной ячейки интеркалированного фуллерена при различных заполнениях пустот решетки

Электрические свойства таких композитных соединений зависят от количества атомов щелочных металлов, приходящихся на элементарную ячейку С60.

Атомы металла играют роль доноров, а валентная зона и зона проводимости сохраняют свой характер. Экспериментально показано, что в соединении A<sub>x</sub>C60 при малых х наблюдается падение удельного сопротивления; при увеличении х до 3 свойства материала становятся все более близкими к металлическим.

## Проводимость.

При анализе экспериментальных данных по проводимости фуллеренов можно выделить следующие основные особенности: наблюдается полупроводниковая проводимость n-типа; значения активационных энергий  $E_a$  температурной зависимости проводимости  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$  существенно ниже значений половины запрещенной зоны и достигают их лишь при высоких температурах; при взаимодействии фуллеритовых пленок с кислородом проводимость падает на несколько порядков; проводимость существенно зависит от структуры пленок и у кристаллического материала она выше, чем у аморфного.

Вследствие высоких значений сопротивления фуллерита обычно приводятся измерения для температур выше комнатной (рис. 3.17). Для поликристаллических пленок значения активационной энергии и темновой проводимости при комнатной температуре составляют соответственно 0,3 - 0,6 эВ и  $10^{-6} - 10^{-8} (Om \cdot cm)^{-1}$ . Для аморфных пленок эти значения лежат в интервале 0,5 - 1,1 эВ и  $10^{-7} - 10^{-14} (Om \cdot cm)^{-1}$ .



Рис. 3.17. Температурная зависимость проводимости пленок С60. Стрелки показывают изменения направления температуры со скоростью 0.2 град/мин

Сведения о транспортных параметрах фуллеренов довольно скудны. Из измерений фототока получены дрейфовые подвижности электронов  $1,3\cdot10^4$  см<sup>2</sup>/(B·c) и дырок  $2\cdot10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(B·c), а также время рекомбинации  $1,7\cdot10^{-6}$  с. Наибольшее значение подвижности зарядов на границе раздела фуллерен – диэлектрик  $2\cdot10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(B·c), причем значения сильно меняются от образца к образцу. Диэлектрическая проницаемость составляет 2,6 для C60 и 4,6 для C70.

### Проводимость и структура пленок.

Существует сильная корреляция между кристаллической структурой пленок С60 и их оптическими и электрическими свойствами. Но найти этому объяснение не так просто.

Сама по себе дефектная кристаллическая структура не приводит к появлению оборванных связей. Требуется нарушение целостности самой молекулы. Однако известно, что с увеличением кристалличности пленок увеличивается их проводимость, причем активационная энергия падает. Неоднократно отмечалось, что чем выше температура подложки, на которую осаждались фуллеритовые пленки (что способствует их структурному совершенству), тем выше проводимость.

Отжиг в динамическом вакууме очень влияет на проводимость пленок C60, имеющих беспорядочную доменную структуру. У таких пленок проводимость при комнатной температуре составляет 6·10<sup>-10</sup>(Ом ·см)<sup>-1</sup>.

В температурной зависимости проводимости при температурах выше 423К наблюдается активационное поведение, причем энергия активации растет с увеличением толщины пленки (0,8 и 1,0 эВ для разных толщин), но находится в строгом соответствии с величиной запрещенной зоны, полученной из спектров поглощения (1,63 и 2,08 эВ).

При более низких температурах доминирует не активационное поведение, причем его доля уменьшается вследствие отжига. Рентгенофазовый анализ показал, что при комнатной температуре ГЦК-фаза в пленках соседствует с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ). При измерениях временной зависимости проводимости пленок при постоянной повышенной температуре обнаружены снижение содержания ГПУ-фазы и увеличение проводимости. Отжиг пленок при высоких температурах приводит к их упорядочению, уменьшению дефектных состояний в зоне и увеличению энергии активации.

Проводимость монокристалла на переменном токе пропорциональна температуре и частоте при температурах измерения ниже 150К, что характерно для прыжков в локализованных состояния вблизи уровня Ферми. Выше 200К наблюдаются быстрое возрастание проводимости и переход к термически активированному типу с энергиями активации 0,389 и 0,104 эВ выше и ниже некоторой температурной точки, что объясняется сосуществованием кристаллической и аморфной фаз. Частотная зависимость проводимости подчиняется степенному закону W<sup>0,8</sup>.

Сходные результаты были получены на пленках С60 и С70: при высокой температуре проводимость не зависела от частоты, в то время как степенной закон наблюдался при низких температурах. Можно сделать вывод, что при повышении температуры преобладающий механизм меняется от прыжковой проводимости к термической активации.

При низких температурах проводимость частотно-зависимая и слабо зависящая от температуры, что объясняется влиянием примесей. При температуре 425К наблюдается уменьшение проводимости монокристалла C60, что объясняется перераспределением молекул, приводящим к локализации электронных состояний.

### Влияние кислорода на проводимость.

Известно, что фуллериты очень чувствительны к атмосферному кислороду и при контакте с воздухом их электрические и оптические параметры меняются со временем. Молекулярный кислород проникает в решетку фуллерита, заполняя октаэдрические пустоты, и при высоком давлении все пустоты могут быть заполнены молекулярным кислородом без диссоциации С60 к кислороду, что играет существенную роль в изменении физических свойств фуллерита.

Воздействие кислорода при атмосферном давлении и в присутствие освещения, по-видимому, не приводит к химическим реакциям между фуллереном и кислородом вплоть до критической температуры примерно 470 К.

При нагреве в вакууме кислород может десорбироваться из материала, но при этом отжиг не ведет к полному восстановлению параметров. Большинство исследований в этой области выполнено на сублимированных фуллереновых пленках. Стабильность пленок по отношению к кислороду сильно зависит от их структуры (аморфная, мелко- или крупнокристаллическая пленка), при этом основное взаимодействие сводится к быстрой диффузии кислорода по границам кристаллитов и проникновению в объем на 10-15 нм.

Поэтому анализ литературных данных затрудняется тем, что далеко не во всех работах вместе с проводимостью, фотопроводимостью, оптическим поглощением или иными параметрами анализировалась и структура пленок, что приводит к большому разбросу экспериментальных данных.

В целом можно отметить, что проводимость монокристаллов и пленок  $C_{60}$  при контакте с кислородом быстро (за несколько минут) понижается на 3...6 порядков, в то время как экспозиция в атмосфере аргона, азота и гелия не оказывает влияния на проводимость. Спектральная зависимость фотопроводимости пленок в атмосфере кислорода качественно совпадает с фотопроводимостью бескислородных пленок, но абсолютные значения существенно ниже.

Свойства пленок практически восстанавливаются при прогреве в вакууме до температуры 160...180 °С. Однако взаимодействие с кислородом в присутствии освещения приводит к необратимым изменениям в проводимости: ее значение при комнатной температуре падает до 10<sup>-14</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>, причем активационная энергия возрастает до 0,95 эВ, т. е. близка к половине запрещенной зоны.

Влияние кислорода на проводимость и фотопроводимость фуллеренов C60 и C70 чаще всего объясняется тем, что интеркалированный кислород создает глубокие ловушечные уровни для носителей заряда, расположенные на уровне 0,7 эВ ниже края зоны проводимости. При освещении образцов кислород вступает в химическую реакцию с образованием C – O связей. Измерены температурные зависимости проводимости пленок C60 и C70 в диапазоне 77-500 К при давлениях кислорода до 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. (рис. 3.18).



Рис. 3.18. Температурные зависимости проводимости плёнок фуллерена при различных давлениях кислорода

При высоких температурах в этих материалах наблюдается собственная проводимость, а при низких доминируют прыжки по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Кроме того, во всем интервале температур необходимо учитывать вклад ещё одного механизма, связанного с прыжками по локализованным состояниям около краев валентной зоны и зоны проводимости и характеризуемого энергиями активации, возрастающими от 0,2 до 0,4 эВ при увеличении давления кислорода в измерительной камере. Показано, что кислород оказывает ничтожное влияние на механизм зонной проводимости, но активно гасит два последних (прыжковых) механизма, т. е. сильное насыщение фуллерита кислородом приводит к собственной проводимости.

### Полимеризация фуллеренов.

Межмолекулярные взаимодействия должны оказывать решающее влияние на проводимость твердого тела, состоящего из фуллереновых молекул. Однако необходимо учитывать способность углерода образовывать различные гибридизированные состояния. Если по какой-то причине *sp*<sup>2</sup>-

гибридизация изменится на  $sp^3$ , это приведет к созданию алмазоподобного твердого тела.

Измерения на гранулированном С60 показали, что с ростом давления уменьшается объем образца, что сопровождается уменьшением сопротивления и ширины запрещенной зоны. Однако переход в металлическое состояние не наблюдался, так как вместо него проиходил внезапный переход в более изолирующую фазу, по-видимому, обусловленный возникновением межмолекулярных ковалентных связей.

Аналогичный результат был получен при измерении зависимости края поглощения от приложенного давления. Наблюдался линейный сдвиг края оптического поглощения с наклоном 0,14 эВ/ГПа. Экстраполяция сдвига края поглощения под давлением давала основания полагать, что металлическое состояние наступит при 33 ГПа.

Запрещенная зона уменьшается почти линейно с ростом давления. Карта плотности заряда свидетельствует о том, что при давлении 13 ГПа возможно формирование ковалентных связей. Расчетное значение запрещенной зоны в этой точке 0,69 эВ, следовательно, металлизация под давлением недостижима.

Впоследствии появились работы, экспериментально подтверждающие появление ковалентных связей между фуллереновыми молекулами. Было показано, что C60 можно преобразовать в другую структуру под действием высоких давлений и температур. Структура данного вещества была определена как ромбоэдрическая с параметрами решетки a = 9,22 A и c = 24,6 A. Расстояние между молекулами в такой фазе приблизительно равнялось углеродной связи, что подразумевает возможность формирования ковалентных связей между молекулами.

Полимеризация фуллеренов происходит также под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения. При этом С60 переходит в фотополимеризованную фазу, нерастворимую в толуоле и других растворителях. Было обнаружено, что легирование фуллеритов щелочными металлами при определенных условиях приводит к созданию линейных цепочек из молекул С60.

Таким образом, анализ существующих экспериментальных данных намечает три основных пути полимеризации фуллеренов: давление, фотовозбуждение и перенос заряда.

# Перспективы практического использования фуллеренов и фуллеритов.

Активно исследуется биологическая активность фуллеренов и их производных. Показано, что представители этого класса способны ингибировать различные ферменты, вызывать специфическое расщепление молекул ДНК, способствовать переносу электронов через биологические мембраны, активно участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах в организме.

Начаты работы по изучению метаболизма фуллеренов, особое внимание уделяется противовирусным свойствам. Показано, в частности, что некоторые производные фуллеренов способны ингибировать протеазу вируса СПИДа.

Широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами.

Большие надежды возлагаются на попытки использовать фуллерен, имеющий частичную *sp*<sup>3</sup>-гибридизацию, как исходное сырье, замещающее графит при синтезе алмазов, пригодных для технического использования.

Японские исследователи, изучавшие воздействие давления на фуллерен в диапазоне 8...53 ГПа, показали, что переход фуллерен – алмаз начинается при давлении 16 ГПа и температуре 380 К, что значительно ниже, чем для перехода графит – алмаз. Была показана возможность получениям крупных (до 600-800 мкм) алмазов при температуре 1000°С и давлениях до 2 ГПа.

Активно исследуется также возможность получения сверхтвердых полимеризованных давлением фуллеритовых фаз.

Пленки широкозонных полупроводников, таких как алмаз и карбид кремния, перспективны для использования в высокотемпературной, высокоскоростной электронике и оптоэлектронике, включающей ультрафиолетовый диапазон.

Стоимость таких приборов зависит от развития химических методов осаждения (CVD) широкозонных пленок и совместимости этих методов со стандартной кремниевой технологией. Основная проблема в выращивании алмазных пленок – это направить реакцию предпочтительно по пути образования фазы  $sp^3$ , *a* не  $sp^2$ .

Представляется эффективным использование фуллеренов в двух направлениях: повышение скорости формирования алмазных центров зародышеобразования на подложке и использование в качестве подходящих «строительных блоков» для выращивания алмазов в газовой фазе. Показано, что в микроволновом разряде происходит фрагментация С60 на C2, которые являются подходящим материалом для роста алмазных кристаллов.

«MER Corporation» получила алмазные пленки высокого качества со скоростью роста 0,6 мкм/ч, используя фуллерены как прекурсоры роста и зародышеобразования. Авторы предсказывают, что такая высокая скорость роста значительно снизит стоимость CVD-алмазов. Значительным преимуществом является и то, что фуллерены облегчают процессы согласования параметров решетки при гетероэпитаксии.

Существующие процессы получения карбида кремния требуют использования температур до 1500°С, что плохо совместимо со стандартной кремниевой технологией. Но используя фуллерены, карбид кремния удается получить путем осаждения пленки C60 на кремниевую подложку с дальнейшим отжигом при температуре не выше 800...900°C со скоростью роста 0,01 нм/с на Si-подложке.

Благодаря способности полимеризоваться под действием лазерного или электронного луча и образовывать при этом нерастворимую в органических растворителях фазу перспективно их применение в качестве резиста для субмикронной литографии. Фуллереновые пленки при этом выдерживают значительный нагрев, не загрязняют подложку, допускают сухое проявление.

Фуллеренсодержащие материалы (растворы, полимеры) перспективны для применения в качестве оптических ограничителей (ослабителей) интенсивного лазерного излучения; фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм; частотных преобразователей; устройств фазового сопряжения.

Наиболее изученной областью является создание оптических ограничителей мощности на основе растворов и твердых растворов С60.

Для создания твердотельного оптического ограничителя существенной является возможность введения фуллеренов в твердотельную матрицу при сохранении молекулы как целого и образовании гомогенного твердого раствора. Необходим также подбор матрицы, обладающей высокой лучевой стойкостью, хорошей прозрачностью и высоким оптическим качеством. В качестве твердотельных матриц применяются полимеры и стеклообразные материалы; сообщается об успешном приготовлении твердого раствора С60 в SiO<sub>2</sub> на основе использования золь - гель технологии.

При введении фуллеренов в лазерные фосфатные стекла показано, что фуллерены C60 и C70 в стеклах не разрушаются и механическая прочность легированных фуллеренами стекол оказывается выше, чем чистых.

Интересным применением нелинейно-оптического ограничения мощности излучения является использование фуллеренов в резонаторе лазеров для подавления пикового режима при самосинхронизации мод. Высокая степень нелинейности среды с фуллеренами может быть использована в качестве бистабильного элемента для сжатия импульса в наносекундной области длительностей.

Фуллериты как полупроводники с запрещенной зоной порядка 2 эВ можно использовать для создания полевого транзистора, фотоэлектрических приборов, солнечных батарей.

Однако они вряд ли могут соперничать по параметрам с обычными приборами с развитой технологией на основе Si или GaAs. Гораздо более перспективным является использование фуллереновой молекулы как готового наноразмерного объекта для создания приборов и устройств наноэлектроники на новых физических принципах. Молекулу фуллерена, например, можно размещать на поверхности подложки заданным образом, используя сканирующий туннельный (СТМ) или атомный силовой (АСМ) микроскопы, и использовать это как способ записи информации. Для считывания информации используется сканирование поверхности тем же зондом. При этом 1 бит информации соответствует наличию или отсутствию молекулы диаметром 0,7 нм, что позволяет достичь рекордной плотности записи информации. Такие эксперименты проводятся на фирме «Bell».

Интересны для перспективных устройств памяти и эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний, диспрозий, обладающих большими магнитными моментами. Фуллерен, внутри которого находится такой атом, должен обладать свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять внешним магнитным полем.

Эти комплексы (в виде субмонослойной пленки) могут служить основой магнитной запоминающей среды с плотностью записи до  $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup> (для сравнения оптические диски позволяют достичь поверхностной плотности записи  $10^8$  бит/ см<sup>2</sup>).

Были разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена (рис. 3.19). Два точечных наноконтакта расположены на расстоянии порядка 1–5 нм по одну сторону молекулы С60. Один из электродов является истоком, другой играет роль стока. Третий электрод (сетка) представляет собой маленький пьезоэлектрический кристалл и подводится на Ван-дер-Ваальсово расстояние по другую сторону молекулы.



Рис. 3.19. Принципиальная схема одномолекулярного транзистора на молекуле С60

Входной сигнал подается на пьезоэлемент (острие), деформирующий молекулу, расположенную между электродами - истоком и стоком, и модулирует проводимость интрамолекулярного перехода. Прозрачность молекулярного канала токопротекания зависит от степени размытия волновых функций металла в области фуллереновой молекулы.

Простая модель этого транзисторного эффекта – это туннельный барьер, высота которого модулируется независимо от его ширины, т. е. молекула C60 используется как природный туннельный барьер. Предполагаемые преимущества такого элемента - малые размеры и очень короткое время пролета электронов в туннельном переходе, и, следовательно, более высокое быстродействие активного элемента.

Рассматривается возможность интеграции, т. е. создания более чем одного активного элемента на молекулу С60.

# 3.2. Углеродные наночастицы и нанотрубки

Вслед за открытием фуллеренов С60 и С70 при исследовании продуктов, получаемых при сгорании графита в электрической дуге или мощном лазерном луче, были обнаружены частицы, состоящие из атомов углерода, имеющие правильную форму и размеры от десятков до сотен нанометров и получившие название наночастиц.

Возникает вопрос, почему так долго не могли открыть фуллерены, получающиеся из такого распространенного материала, как графит?

Существуют две основные причины: во-первых, ковалентная связь атомов углерода очень прочная: чтобы ее разорвать, необходимы температуры выше 4000°С; во-вторых, для их обнаружения требуется очень сложная аппаратура – просвечивающие электронные микроскопы с высоким разрешением.

Как теперь известно, наночастицы могут иметь самые причудливые формы. Были представлены различные углеродные образования в виде известных форм. С практической точки зрения для наноэлектроники, которая приходит сейчас на смену микроэлектронике, наибольший интерес представляют нанотрубки. Эти углеродные образования были открыты в 1991 году японским ученым С. Иджима [3.4].

Нанотрубки представляют собой конечные графитовые плоскости, свернутые в виде цилиндра, они могут быть с открытыми концами или с закрытыми. Эти образования интересны и с чисто научной точки зрения как модель одномерных структур. Действительно, в настоящее время обнаружены однослойные нанотрубки диаметром 0,9 нм.

На боковой поверхности атомы углерода, как и в графитовой плоскости, располагаются в узлах шестиугольников, но в чашках, которые закрывают цилиндры с торцов, могут существовать и пятиугольники, и треугольники. Чаще всего нанотрубки формируются в виде коаксиальных цилиндров.

Название нанотрубок получили протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах. Нанотрубки – это квазиодномерные углеродные нитевидные кристаллы, обладающие весьма совершенной трубчатой структурой, свойства которых сравнимы со свойствами идеального графитового волокна. Диаметр таких трубок, как правило, не превышает нескольких нанометров, а длина - от десятых долей микрона до нескольких микрон. На продольном срезе обнаруживается, что каждая нить состоит из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита (рис. 3.20). Основу такой сетки составляют шестиугольники, в вершинах углов которых расположены атомы углерода.

Цилиндрическая структура построена на основе гексагональной сотовидной решетки углерода с  $sp^2$  связями при отсутствии ненасыщенных связей. Показан один слой графита, свернутого в направлении концов, содержащих ненасыщенные связи. Сформированный таким образом цилиндр является структурным базовым элементом нанотрубки.



Рис. 3.20. Схематическое представление однослойной углеродной нанотрубки

Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, т. е такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты одно- или многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами. Разряд такого типа эффективно используется, в частности, для получения фуллеренов в макроскопических количествах.

Класс углеродных нанотрубок (УНТ) по разнообразию структур и физико-химических характеристик значительно превосходит класс фулле-

ренов. Однако в отличие от фуллеренов, представляющих собой молекулярную форму углерода, УНТ сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным).

## Основные особенности нанотрубок.

Как показали исследования, существует широкое многообразие условий, в которых наблюдается эффективное образование УНТ. Так, наряду с дуговым разрядом для получения нанотрубок использовались процессы термического распыления поверхности графита в атмосфере инертного газа под действием лазерного и даже сфокусированного солнечного облучения.

Еще один эффективный подход к синтезу УНТ основан на химических процессах, происходящих при высокотемпературном взаимодействии углеводородов с металлическими катализаторами. К таковым относятся процессы термокаталитического распада углеводородов, химического осаждения паров из плазмы, содержащей углеводороды, и т. п. Среди других способов получения УНТ можно упомянуть, в частности, электролитический метод, основанный на пропускании электрического тока через графитовые электроды, помещенные в жидкий электролит; метод, основанный на химическом превращении твердого полимера в материал, содержащий УНТ; твердотельный пиролиз тугоплавких соединений углерода; прямое каталитическое превращение композитных порошков. Недавно обнаружено, что УНТ эффективно образуются в результате сгорания углеводородов.

Исследования в направлении улучшения способов синтеза нанотрубок продолжаются, но уже в настоящее время стабильно получают достаточно чистые углеродные трубки, хотя и в весьма небольших количествах

Сегодня исследования физико-химических свойств УНТ и связанные с этим прикладные разработки проводятся в сотнях лабораторий мира.

Интерес к этим работам обусловлен, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами УНТ, благодаря которым УНТ являются привлекательным объектом фундаментальной науки, а с другой стороны, широкими перспективами прикладного использования таких объектов.

Среди наиболее интересных свойств УНТ, в первую очередь, следует назвать связь между геометрической структурой нанотрубки и ее электронными характеристиками. В зависимости от угла ориентации графитовой плоскости, составляющей нанотрубку, относительно ее оси (хиральность) нанотрубка может либо обладать металлической проводимостью, либо иметь полупроводниковые свойства. При этом такая важная характеристика электронных свойств полупроводящей нанотрубки, как ширина запрещенной зоны, определяется ее геометрическими параметрами – хиральностью и диаметром.

Тем самым углеродные нанотрубки образуют принципиально новый класс электронных приборов рекордно малых размеров. Разработка интегральных схем, включающих в себя элементы на основе УНТ, может привести к революционным изменениям в области миниатюризации современных компьютеров.

Второе важное фундаментальное свойство УНТ связано с ее высоким аспектным отношением, благодаря которому напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки в сотни раз превышает соответствующую среднюю по объему напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником.

Это, в свою очередь, приводит к аномально высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к УНТ, что ставит эмиттеры с катодами, содержащими УНТ, вне конкуренции среди приборов, действие которых основано на полевой автоэлектронной эмиссии. Разработка эмиттеров на основе УНТ ведет к созданию нового широкого класса электронных приборов, отличающихся аномально малыми поперечными размерами и низким напряжением питания.

Еще одно важное свойство УНТ обусловлено возможностью их заполнения газообразными либо жидкими веществами. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Поэтому УНТ имеет аномально высокую удельную поверхность, что, в свою очередь, определяет особенности их электрохимических и сорбционных характеристик.

Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (3,4 нм). Это расстояние достаточно для того, чтобы внутри УНТ могло разместиться некоторое количество вещества.

Тем самым УНТ можно рассматривать как уникальную емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком либо твердом состоянии. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать УНТ как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени.

В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе УНТ. В случае успеха этих исследований можно ожидать создания нового типа автомобильных двигателей с использованием в качестве топлива водорода, отличающихся высокой степенью экологической безопасности.

Чрезвычайно привлекательны для прикладных целей механические свойства УНТ. Нанотрубки обладают аномально высокой прочностью на

растяжение и изгиб, что уже сейчас позволяет применить их в качестве активных элементов измерительных устройств, определяющих нанометровую структуру поверхностей.

Введение даже небольшого количества УНТ в состав композитных полимерных материалов существенно улучшает механические характеристики последних. Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок в сочетании с хорошей электропроводностью позволяет использовать их в качестве зондов в сканирующем туннельном микроскопе, что позволяет повысить разрешающую способность приборов подобного типа.

### Структура нанотрубок. Однослойные нанотрубки.

Проще всего представить себе идеальную однослойную нанотрубку как цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки, закрытый с двух сторон полусферическими крышечками, которые напоминают структуру половинки молекулы фуллерена (рис. 3.21).



Рис. 3.21. Модели различных типов однослойных нанотрубок: *a* - «zigzag» («зигзаг»), *б* - «armchair» («гофр» или «кресло»), *в* - спиральная нанотрубка (helical nanotube)

Геометрически нет никакого ограничения относительно диаметра трубки. Но вычисления показали, что разрушение однослойной углеродной нанотрубки (далее ОУНТ) в сглаженную двухслойную ленту энергично более благоприятно, чем поддержание трубчатой морфологии диаметром выше, чем 2,5 нм.

С другой стороны, чем меньше радиус искривления, тем выше напряжение и энергические затраты на формирование такой структуры. Тем не менее, трубки довольно малых диметров, около 0,4 нм, успешно синтезированы. Наиболее подходящий энергетический компромисс достигается при диаметре  $\approx$  1,4 нм – это наиболее часто встречаемый диаметр однослойных нанотрубок.

В отличие от диаметра для длины нанотрубок таких ограничений нет. Ограничения в длине могут зависеть только от методов подготовки и определенных условий, используемых для синтеза (градиента температуры, длительность синтеза и т. д.).

Из структуры ОУНТ вытекают два важных положения:

1) все атомы углерода соединены в шестиугольные ароматические кольца и находятся в эквивалентном положении, кроме полусферических боковых крышек, где 30 атомов в каждой крышке соединены в пятиугольные кольца;

2) хотя атомы углерода соединены в ароматические кольца, углы соединений уже не являются плоскими, как должно быть в идеальном случае.

Это означает, что гибридизация атомов углерода в данном случае уже является не чисто  $sp^2$ , а является частично «смешанной»  $sp^3$ . Это обусловлено кривизной гексагональной сетки, свернутой в трубку. Например, этот же эффект характерен и для молекулы фуллерена C60, чей радиус искривления 0.35 нм, и часть  $sp^3$ -гибридизации составляет приблизительно 30 %. С одной стороны, это, собственно говоря, должно сделать поверхность ОУНТ немного «реактивнее» по сравнению с плоской сеткой графита. С другой стороны, это вызывает переменное перекрывание полос плотности состояний, стимулируя уникальное, разностороннее электронное поведение.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику, которая получила название «хиральность».

На рис. 3.22. показано, каким образом могут быть образованы однослойные нанотрубки путем свертывания гексагональной сетки графита [3.5].

Направление вектора свертывания С («chiral») определяется относительным местоположением двух гексагональных ячеек: одна из них берется за начало координат (0, 0), а местоположение другой ячейки определяется двумя целыми числами (m, n) с единичными векторами a1 и a2 (C = ma1 + na2). В приводимом на рис. 3.22 примере свертывание гексагональной сетки предполагается осуществленным вдоль направления, соединяющего начало координат (0, 0) и точку С с координатами (11, 7).

Имеется много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, реализация которых не приводит к искажению структуры гексагональной сетки при скручивании. К трубкам такого типа относятся трубки «armchair» («гофр» или «кресло»), если m = n, и трубки типа «zigzag» («зигзаг»), если m = 0 (или n = 0). Все другие типы трубок являются спиральными (скрученными) и имеют углы свертывания в пределах  $0 < \theta < 30^{\circ}$ , т. е. в пределах между направлением «зигзаг» и направлением «гофр».



Рис. 3.22. Модель образования нанотрубок с различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита – *а* и микрофотографии атомного разрешения отдельных однослойных нанотрубок - *б* 

Эти направления отмечены линиями, состоящими из точек. Пунктирная линия, перпендикулярная вектору С, является направлением оси трубки (вектор Т). Индексы вектора С, характеризующие «хиральность» однослойной нанотрубки, т. е. ее спиральную симметрию («спиральность»), определяют ее диаметр D:

$$D = (m^2 + n^2 - mn)^{1/2} \left(\sqrt{3}d_0\right) \pi,$$

где  $d_0 = 0,142$  нм - расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита.

Таким образом, зная D, можно определить спиральность нанотрубки.

*Многослойные нанотрубки.* Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.

Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис.3. 23.



Рис. 3. 23. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: *а* - «русская матрешка»; *б* - шестигранная призма; *в* - свиток

Структура типа «русской матрешки» (russian dolls) (рис. 3.23, *a*) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры (рис. 3.23, *б*) представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 3.23, *в*) напоминает свиток (scroll). Для всех структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита.

Реализация той или иной структуры многослойной нанотрубки в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза. Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает, что наиболее типичной структурой многослойных нанотрубок является структура типа «русской матрешки» (рис. 3.23, *a*), в которой трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера.

Одно из убедительных прямых подтверждений такой структуры продемонстрировано в работе, где с помощью специального манипулятора удалось вытянуть внутренние слои нанотрубки, оставив внешние слои фиксированными. Тем самым нанотрубка удлиняется, подобно телескопической антенне или удочке, приобретая коническую форму.

### 3.3. Основные свойства углеродных нанотрубок

#### Капиллярные эффекты в углеродных нанотрубках.

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок внимание исследователей привлекла возможность заполнения нанотрубок различными веществами [3.6], что не только представляет научный интерес, но также имеет большое значение для прикладных задач, поскольку нанотрубку, заполненную проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, можно рассматривать как наиболее миниатюрный из всех известных в настоящее время элементов микроэлектроники. Примеры заполнения трубки показаны на рис. 3.24.



Рис. 3.24. Микрофотография – *а* и схематическое представление спиралевидного роста кристалла – *б*, наблюдаемого для SnO внутри капилляра многослойной нанотрубки; микрофотография – *в* и схематическое представление спиралевидного роста кристалла – *г*, наблюдаемого для UCl4 внутри капилляра многослойной нанотрубки

Оказывается, что капиллярные явления, приводящие к втягиванию жидкостей, смачивающих внутреннюю поверхность трубки, сохраняют свою природу при переходе к трубкам нанометрового диаметра.

Для того, чтобы ввести в нанотрубку жидкость, необходимо прежде «открыть» ее, т. е. удалить верхнюю часть нанотрубки («снять крышеч-

ку»). Эта операция хорошо отработана. Один из способов осуществления ее заключается в отжиге материала катодного осадка при 850°С в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь - разрушение закрытых концов нанотрубок: выдержка материала, содержащего нанотрубки, в концентрированной азотной кислоте в течение 4,5 часов при 240°С. В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми.

Капиллярные явления в углеродных нанотрубках впервые осуществлены экспериментально в работе, где наблюдался эффект капиллярного втягивания расплавленного свинца внутрь нанотрубок [3.7].

В этом эксперименте электрическая дуга, предназначенная для синтеза нанотрубок, зажигалась между электродами диаметром 0,8 и длиной 15 см при напряжении 30 В и токе 180-200 А. Образующийся на поверхности катода в результате термического разрушения поверхности анода слой материала высотой 3-4 см извлекался из камеры и выдерживался в течение 5 ч при  $T = 850^{\circ}$  С в потоке углекислого газа. Эта операция, в результате которой образец потерял около 10% массы, способствовала очистке образца от частиц аморфного графита и открытию нанотрубок, находящихся в осадке.

Центральная часть осадка, содержащего нанотрубки, помещалась в этанол и обрабатывалась ультразвуком. Диспергированный в хлороформе продукт окисления наносился на углеродную ленту с отверстиями для наблюдения с помощью электронного микроскопа. Как показали наблюдения, трубки, не подвергавшиеся обработке, имели бесшовную структуру, головки правильной формы и диаметр от 0,8 до 10 нм.

Предназначенный для наблюдений образец, содержащий нанотрубки, заполнялся в вакууме каплями расплавленного свинца, которые получали в результате облучения металлической поверхности электронным пучком. При этом на внешней поверхности нанотрубок наблюдались капельки свинца размером от 1 до 15 нм.

Нанотрубки отжигались на воздухе при T= 400°С (выше температуры плавления свинца) в течение 30 мин. Как показывают результаты наблюдений, выполненных с помощью электронного микроскопа, часть нанотрубок после отжига оказалась заполненной твердым материалом. Аналогичный эффект заполнения нанотрубок наблюдался при облучении головок трубок, открывающихся в результате отжига, мощным электронным пучком.

При достаточно сильном облучении материал вблизи открытого конца трубки плавится и проникает внутрь. Наличие свинца внутри трубок установлено методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии. Диаметр самого тонкого свинцового провода составлял 1,5 нм. Существует другой эффективный способ получения нанотрубок, заполненных металлами и их соединениями, который основан на технологии каталитического синтеза нанотрубок, в которых металлы используются в качестве катализатора. Например, при заполнении никелем одна из технологий приводила к образованию 80% открытых трубок, при этом 60-70% трубок содержали никелевый материал. Этот материал представлял собой NiO в виде кристалликов, которые имели диаметр 3-6 нм, длину до 30 нм и находились внутри нанотрубок, причем часто далеко от вершины.

Аналогичные результаты были получены для нанотрубки с содержанием Fe и Co. При заполнении нанотрубок использовался раствор металлов или их оксидов в азотной кислоте. Азотная кислота способствует открытию нанотрубок и проникновению металла во внутренние их каналы.

Распылением порошка тантала и графита в электрической дуге получены нанотрубки, содержащие частицы TaC с поперечным размером от 2 до 20 нм. По измерениям магнитной восприимчивости определена температура перехода в сверхпроводящее состояние (Tc) частичек TaC. Она оказалась равной 10К. Таким образом, экспериментально была показана возможность получения сверхпроводящих проволочек диаметром в несколько нанометров.

#### Удельное электрическое сопротивление углеродных нанотрубок.

Вследствие малых размеров углеродных нанотрубок только сравнительно недавно удалось измерить их удельное электрическое сопротивление непосредственно четырехзондовым методом (рис. 3.25). На полированную поверхность оксида кремния в вакууме были нанесены золотые полоски.



Рис. 3. 25. Топология четырехзондовой схемы измерения электрического сопротивления отдельной нанотрубки

Имеется четыре 80 нм вольфрамовые проводящие дорожки, сформированные на подложке из оксида кремния; они подводятся к нанотрубке с помощью золотых контактных дорожек. В промежутки между ними помещались нанотрубки длиной 2-3 микрона. Затем на одну из выбранных для измерения нанотрубок наносились четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм, расположение которых показано на рис. 3.25. Каждый из вольфрамовых проводников имел контакт с одной из золотых полосок. Расстояние между контактами на нанотрубке составляло от 0,3 до 1 мкм.

Результаты прямого измерения показали, что удельное электрическое сопротивление нанотрубок может изменяться в значительных пределах – от  $5,1\cdot10^{-6}$  до 0,8 Ом·см. Минимальное значение сопротивления на порядок ниже, чем у графита. Большая часть нанотрубок обладает металлической проводимостью, а меньшая – проявляет свойства полупроводника с шириной запрещенной зоны Eg = 0,1-0,3 эВ.

Исследованные нанотрубки разделяются на две группы: в первую группу включены нанотрубки с Eg = 0,5-0,6 эВ. Величина запрещенной зоны в первом приближении согласовалась с ожидаемой для полупроводниковых трубок. Ко второй группе относятся нанотрубки с Eg = 1,7-2,0 эВ, что согласуется с расчетным для трубок диаметром 1,4 нм.

Экспериментально были подтверждены теоретические предсказания о том, что хиральность трубок определяет полупроводниковые или металлические свойства и зависит, в основном, от вариаций угла свертывания или диаметра трубки.

## Эмиссионные свойства углеродных нанотрубок.

Эмиссионные свойства УНТ проявляются при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических остриёв.

Это открывает возможность создания мониторов и катодолюминесцентных источников света на основе УНТ, отличающихся значительно более низкими значениями напряжения питания и уровня энергопотребления по сравнению с существующими приборами аналогичного назначения. Эмиссионные свойства нанотрубки зависят от ее геометрии и окружения.

Оптимальное относительно плотности тока эмиссии расстояние между эмиттерами примерно вдвое превышает высоту отдельного эмиттера. Это соответствует оптимальному значению плотности эмиттеров  $2,5 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> или 625 эмиттеров на пиксель размером  $50 \times 50$  мкм. Предельный случай нулевого расстояния отвечает плоской металлической поверхности.

### Магнитная восприимчивость нанотрубок.

Одной из важных особенностей углеродных нанотрубок является высокое значение диамагнитной восприимчивости  $\chi$ . Предполагается, что высокий диамагнетизм обусловлен протеканием электронных токов по окружности нанотрубок. Этот диамагнетизм усиливается при низких температурах, что свидетельствует о том, что помимо обычного диамагнетизма, действует механизм, характерный для металлов, а, возможно, и для сверхпроводников.

Обычно диамагнетизм возникает за счет прецессии электронных орбиталей атомов, ионов, молекул (механизм Ланжевена). Такая прецессия всегда происходит во внешнем магнитном поле как проявление фундаментальных свойств электронов, движущихся в атоме по орбите (теорема Лармора). Поскольку электронные оболочки атомов и ионов почти не зависят от температурных колебаний кристалла, то диамагнитная восприимчивость, определяемая механизмом Ланжевена, оставаясь отрицательной, слабо изменяется с температурой. Как уже отмечалось, углеродные нанотрубки часто проявляют металлические свойства, а в металлах проявляется и другой вид диамагнетизма (механизм Ландау).

Магнитные свойства электронного газа, помещенного в магнитное поле, обусловлено наличием у электронов собственного спинового момента. При этом возникает как парамагнетизм (Паули), так и диамагнетизм (Ландау). Последний механизм связан с квантованием движения электронов проводимости в магнитном поле. Такой диамагнетизм может быть значительным и в низкоразмерной структуре возрастает с понижением температуры. Так, например, значительным диамагнетизмом, возрастающим при охлаждении, обладает квазидвумерная (2D) структура графита. По-видимому, диамагнетизм в квазиодномерной (1D) структуре углеродных трубок имеет подобный же характер.

## Практическое использование нанотрубок.

Малые размеры, возможность при синтезе получать необходимую электропроводность, механическая прочность и химическая стабильность делают нанотрубки перспективным материалом для производства рабочих элементов в микро- и наноэлектронике.

Создание в однослойной нанотрубке с «хиральностью» (8,0), которая является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, дефекта в виде пары пятиугольник – семиугольник приводит к изменению «хиральности» трубки в области существования дефекта (7,1), и при этом ширина запрещенной зоны становится равной нулю. Таким образом, микрообласть нанотрубки с внедренным дефектом может рассматриваться как гетеропереход металл–полупроводник, который мог бы составить основу полупроводникового элемента рекордно малых размеров.

В настоящее время усилия ученых направлены на разработку технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим материалом. Итогом решения этой проблемы явилось бы создание токопроводящих соединений, которые позволяют перейти к производству наноэлектронных приборов, размеры которых будут на один или два порядка меньше ныне существующих.

Единичные нанотрубки могут использоваться в качестве тончайших зондов для исследования поверхности с малой шероховатостью (на нанометровом уровне). В этом случае используется чрезвычайно высокая механическая прочность нанотрубки. Модуль упругости вдоль продольной оси нанотрубки равен примерно 7000 ГПа, тогда как зонды, сделанные из иридиевой стали, достигают значения 520 ГПа.

Кроме того, однослойные нанотрубки могут упруго удлиняться на 16%. Чтобы наглядно представить такое свойство материала в макроскопическом масштабе, например, у железной спицы длиной в 30 см, ее можно было бы удлинить под нагрузкой на 4,5 см, причем после снятия нагрузки она бы снова вернулась к исходной длине.

Такая «сверхэластичность» также представляет интерес для практических применений. Например, микрозонд из нанотрубки со сверхупругими свойствами при превышении некоторого усилия будет изгибаться упруго и тем самым обеспечивать контакт с поверхностью.

Высокие значения модуля упругости углеродных нанотрубок позволяют создать композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность при сверхвысоких упругих деформациях. Из такого материала можно в принципе получить сверхмягкую и сверхпрочную ткань.

Для многих технологических применений привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. Нанотрубки в процессе роста образуют случайным образом ориентированные спиралевидные структуры, что приводит к образованию значительного количества полостей нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала из нанотрубок достигает значения 600 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Столь высокая удельная поверхность материала нанотрубок открывает возможность использования такого пористого материала в фильтрах и аппаратах химической технологии.

Имеются предложения по использованию материала нанотрубок в качестве электродов для высокоемких электрохимических конденсаторов большой удельной мощности. Материалом для электродов, например, могут быть нанотрубки длиной 20 мкм, входящие в состав пучков диаметром 2 мкм.

Существующие методы получения нанотрубок - это эмпирические, часто очень удачные находки. Однако они ограничены в возможностях получения нанотрубок заданного диаметра и длины. Систематические исследования позволяют совершенствовать разработку механизмов формирования и управляемого роста нанотрубок. Решение этой проблемы позволит

снизить стоимость 1г нанотрубок, которая составляет в настоящее время несколько сотен долларов США.

Для практического использования в наноэлектронике требуется решить ряд проблем, связанных с квантованием электрического и магнитного поля в таких одномерных структурах, какими являются нанотрубки.

В однослойной нанотрубке ожидается воплощение в реальность идеи создания гетероструктур в виде дефекта пятиугольник - семиугольник.

Уже на сегодняшний день исследователями на основе нанотрубок было разработано много практических решений и устройств:

- метод применения нанотрубок для ускорения регенерации костей и хрящевой ткани [3.17];
- радиоприемник на одной нанотрубке [3.18];
- сверхлегкий электропроводящий материал для экранирования электромагнитных волн [3.19];
- аэрогели на нанотрубках, способные выдержать вес, в 8 тысяч раз превышающий их собственный [3.20];
- метод для обработки металлов на наноуровне [3.21];
- яркий источник ИК излучения [3.22];
- электромеханический переключатель нанометровых размеров [3.23];
- прототип телевизионного дисплея [3.24];
- сверхпрочный трос для использования в программе NASA «Космический лифт» и многое другое [3.25-3.35].

Это еще раз доказывает перспективность нанотрубок в развитии научно-технического прогресса.

## 3.4. Алмазоподобные пленки

Алмазоподобные углеродные пленки обладают уникальными свойствами, такими как повышенные радиационная и температурная стойкость, высокая твердость (до 100 ГПа), низкие износ и коэффициент трения; высокое удельное сопротивление, химическая инертность и коррозионная стойкость; большой коэффициент теплопроводности, биосовместимость, возможность управлять в широких пределах шириной запрещенной зоны и оптическими свойствами. Это позволяет создавать новый класс полупроводниковых приборов, в том числе, и фотоприемников.

Алмазоподобные углеродные пленки (АПП) могут быть получены всеми известными методами вакуумного осаждения, при этом свойства зависят от метода и условий осаждения [3.36-3.44].

Для всех методов существуют общие условия, позволяющие конденсировать преимущественно алмазную фазу углерода. К этим условиям относятся: создание высокой степени неравновесности среды, присутствие в газовой фазе углерода и значительного количества атомарного водорода. В рабочую смесь включают углеродосодержащие газы CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и другие в пределах 0,1-15 об.%, водород – от 10 до 99 об.%. Для ускорения процесса роста АПП иногда добавляют кислород – до 0,5 об.%.

Важную роль при образовании алмазных связей играет аргон, доля которого может находиться в пределах 0,18 об.%. Для осуществления легирования бором или азотом в рабочий газ включают  $B_2H_6$ ,  $N_2$  и др. в количестве  $10^{-3}$ -0,25 об.%. Материалами подложки могут служить кварц, стекло,  $Al_2O_3$ , GaAs, Ge, Si, Mo, Ti, Mb, Ni, NaCI, KCI, LiF, нержавеющая сталь и др. При осаждении используется температура подложки в пределах от 300 до 1573 К. Источник углерода должен обеспечивать поток атомов или ионов углерода с плотностью тока на подложке до 10 мA/см<sup>2</sup>. В потоке атомов или ионов углерода должны отсутствовать неразложившиеся углеродные образования, а энергия осаждаемых частиц не должна превышать 100 эВ.

Наиболее хорошо разработанными и распространенными методами получения АПП являются метод плазмохимического осаждения. Произведем исследование свойства пленок, полученных данным методом, и покажем целесообразность их применения при создании радиационностойких фотоэлектрических преобразователей.

# Высокочастотное и сверхвысокочастотное плазмохимическое осаждение пленок.

Наиболее распространенным и хорошо зарекомендовавшим себя методом получения АПП является плазмохимическое осаждение пленок. Достоинствами сверхвысокочастотных (СВЧ) источников являются безэлектродный тип разряда, широкий диапазон давлений (от  $10^{-2}$  до  $6,65 \cdot 10^{3}$  Па), при которых возможно его устойчивое горение, широкий диапазон мощностей (от десятков Вт до нескольких кВт), используемых в стационарном режиме.

Отсутствие электродов в активной зоне, с одной стороны, позволяет получать чистые алмазные слои, а с другой – дает возможность вводить в реагирующую смесь любые легирующие добавки. Для получения плазмы используют электрические разряды на постоянном токе, на высокой частоте (ВЧ) 13,56-40 МГц, СВЧ и электрон – циклотронный разряд [3.45-3.47]. Высокая электронная температура генерируемой плазмы и возможность ее регулирования позволяют управлять степенью возбуждения нейтральной и ионной компонентами плазмы и, в конечном итоге, управлять прохождением плазмохимической реакции на поверхности подложки.

Пленка формируется на подложке в результате цепочки реакций, протекающих с участием радикалов, возбужденных атомов, а в некоторых случаях и ионов, которые образуются в плазме СВЧ-разряда. Качество пленки и скорость ее образования определяются составом газовой смеси, давления, температуры подложки, напряжением смещения, однородностью и интенсивностью потока указанных химически активных частиц на поверхности подложки. Скорость роста может изменяться от 1 до 5 мкм/ч. При этом структура получаемых пленок аморфная [3.48].

Общей характеристикой СВЧ плазмохимического метода получения пленок являются параметры ионного потока, действующего на пленку в момент ее осаждения. В результате воздействия ионов на пленку в месте удара достигается высокая локальная температура и давление (при энергии ионов 10 эВ температура достигает ~ $1,2\cdot10^5$ К, давление 12ГПа), что стимулирует формирование тетраэдрических углеродных связей [3.49-3.51].

Величина энергии частиц в момент осаждения важна также и в связи с тем, что ионы распыляют атомы возможных примесей, а также атомы углерода, не имеющие сильных связей. В результате чистота и качество пленок улучшаются. Более того, высокая энергия частиц в момент осаждения увеличивает адгезию пленки к подложке. Однако энергия частиц не должна быть и слишком высокой. Иначе они разупорядочивают структуру уже существующих слоев, что ведет к ухудшению их алмазных свойств. Оптимальная энергия ионов углерода для получения высокого соотношения тетраэдрично координированных к тригонально координированным межуглеродным связям в структуре пленки находится в области от 50 до 100 эВ [3.52, 3.53].

Основные стадии механизма образования пленок при плазмохимическом осаждении подробно описаны в [3.49-3.51, 3.54, 3.55].

Физические свойства АПП пленок, как известно [3.56], зависят от концентрации углеродных атомов в  $sp^2$  и  $sp^3$  электронных конфигурациях, степени гидрогенизации пленки, размера и количества  $sp^2$ -ориентированных атомов углерода в пленке. При осаждении пленки из ВЧ плазмы, напряжение смещения и состав газовой смеси оказывают наибольшее воздействие на свойства пленки.

Анализ Рамановских спектров пленок [3.57] показал, что при увеличении мощности разряда увеличивается число и размеры графитных кристаллитов в пленочной структуре. С увеличением концентрации метана в рабочей смеси происходят те же эффекты.

При низких напряжениях смещения (ниже -100 В) были получены мягкие полимерные пленки с высокой степенью гидрогенизации. При увеличении напряжения смещения до -300 В из-за происходящих процессов дегидрогенизации жесткость пленок достигала 6 ГПа при концентрации метана 20 % и увеличивалась до 16 ГПа при дальнейшем увеличении концентрации метана. Газовая смесь более слабо действует на профиль пленки. Состав газовой смеси, в основном, влияет на количество атомов углерода в  $sp^3$ -электронных конфигурациях в пленке. На процесс формирования пленки большое влияние оказывает скорость осаждения.

Осаждение углеродной пленки из богатых углеродом смесей с высокой скоростью приводит к интенсивному образованию графитной фазы в
АПП. Алмазная фаза в пленке образуется в более жестких условиях (высокие температура и вакуум) при гораздо более низких скоростях роста [3.58].

Результаты исследований электрофизических характеристик, выполненных для пленок, полученных методом плазмохимического осаждения (ПХО), представлены в работе [3.59]. При изменении условий осаждения были получены пленки с довольно сильно различающимися электрофизическими свойствами. Атомная структура низкотемпературных пленок сильно зависит от условий углеродного осаждения и отрицательного напряжения автосмещения на подложке, которое контролирует кинетическую энергию атомов углерода, что является наиболее критическим параметром. При низкой мощности распыления АПП содержат структурные единицы с sp<sup>1</sup> и sp<sup>2</sup>-гибридизацией и преобладает цепочечная модификация. При средней мощности распыления (250-450 Вт) АПП содержат структуру карбида, графита и типа алмаза. При мощности 650 Вт пленки содержат структурные единицы с sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>-гибридизацией.

Стационарная фотопроводимость наблюдается для пленок, полученных при низких напряжениях автосмещения в спектральном диапазоне 1300-480 нм.

При этом наблюдаются следующие тенденции:

– фотоэлектрическая чувствительность уменьшается с увеличением содержания метана в смеси (наибольшей чувствительностью обладали образцы, полученные при 30 об. % CH<sub>4</sub>);

– при добавлении азота происходит увеличение фотоэлектрической чувствительности пленок (при U = -300 В пленки, приготовленные из 30 об. % смеси метана и содержащие  $\geq$ 15 об. % азота, имели фотоэлектрическую чувствительность).

Кривая фототока спектральной зависимости имеет два интенсивных пика при  $\lambda$ =1250 нм (E=0,99 эВ) и при  $\lambda$ =540 нм (E=2,3 эВ). Обнаружено, что в АПП, приготовленных из смеси с 50 об.% и 70 об.% СН<sub>4</sub> и напряжением автосмещения U>-200 В, фотогенерированные носители заряда релаксируют очень быстро в состояния, имеющие очень низкую подвижность, не делая вклада в фототок, который создается в самолокализованных состояниях (поляроны малого радиуса).

Продолжаются интенсивные исследования в направлении изменения механических, электрических и оптических свойств АПП путем введения азота в газовую смесь, а также для синтеза нитрида углерода [3.60]. Установлено, что пленки, полученные плазмохимическим осаждением (АПП-ПХО), имели крайне низкое содержание азота. Даже при максимальном содержании азота в газовой смеси около 30 об.%, азот захватывался пленкой в количестве, не превышающем 2 ат. % [3.61-3.63]. Рост концентрации азота ведет к увеличению интенсивности D-линии и сужению G-линии в спектрах комбинационного рассеяния (КРС). Эта тенденция свидетельствует об образовании графитоподобной структуры. При уменьшении относительного содержания метана в газовой смеси (когда метан разбавляется водородом или азотом) происходит уменьшение ширины оптической зоны  $E_g$  (от 1,2 эВ до 0,8 эВ).

Можно заключить, что для данного способа получения АПП введение азота в газовую смесь сходно с введением водорода и играет буферную роль в процессе формирования связей в пленке. При этом происходит увеличение распада молекул метана. Рост уровня диссоциации молекул метана ведет к уменьшению связей атомов водорода в пленке (это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии) и облегчает увеличение размеров графитоподобных кластеров. Рост размеров графитоподобных кластеров ведет к уменьшению оптической щели и росту относительной интенсивности D-полосы в КРС-спектре. Крайне низкое содержание азота в пленках объясняется низким уровнем диссоциации атомов азота при данном методе осаждения и слабым взаимодействием углерод - водородных радикалов и азота.

При стимулировании процесса осаждения в плазме проявляется ряд параметров, которые влияют на скорость осаждения пленки, ее состав, плотность, показатель преломления, коэффициент поглощения, равномерность пленки, внутреннее напряжение и твердость.

Кроме состава газовой смеси, ее расхода, давления, геометрии реактора на изменение свойств пленок влияет также ВЧ-мощность генератора, напряжение, частота, геометрия электродов и расстояние между ними.

Одним из существенных параметров процесса плазмохимического осаждения АПП пленок является скорость потока газовой смеси. При попадании молекул газа в зону горения разряда их диссоциация происходит не мгновенно. Поэтому скорость образования активных частиц происходит постепенно.

Несмотря на преимущества плазмохимических методов получения алмазоподобных углеродных пленок, таких как простота оборудования, отработанность технологии получения, отсутствие высоких температур, им присущ ряд существенных недостатков, обусловленных особенностями физико-химических процессов. К ним относятся: малые скорости роста, наличие источников, загрязняющих растущую пленку, наличие примесей, существенно ухудшающих свойства синтезируемых пленок и, как следствие, сужение областей применения данных пленок.

В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся научноисследовательские работы по созданию альтернативных технологий синтеза алмазных и алмазоподобных пленок, позволяющих избежать этих недостатков. Среди таких технологий наиболее перспективными являются методы синтеза из импульсных потоков плазмы и, в частности, метод лазерного осаждения, в котором поток осаждаемого вещества формируется в вакууме при испарении мишени мощными (10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> Bт/см<sup>2</sup>) наносекундными импульсами.

Многообразие технологий получения АПП пленок наряду с возможностью управления свойствами пленок во время технологического цикла позволяют прогнозировать применение АПП в промышленных масштабах.

Основные направления применения алмазоподобных углеродных пленок и анализ известных физико-технологических направлений в этой области рассмотрены в работах [3.64-3.69].

К проблемам, тормозящим развитие алмазных технологий в области электроники, относятся сложность получения хорошей адгезии пленок, равномерной толщины, шероховатость поверхности пленок, необходимость уменьшения количества дефектов и примесей, а также создание высокопроизводительных процессов синтеза пленок, позволяющих получать пленки с удовлетворительной стоимостью и хорошей воспроизводимостью свойств.

Для широкого применения АПП пленок в микроэлектронике, в частности, в технологии преобразователей для энергетических и сенсорных систем, необходимо решить следующие задачи:

- определить технологические факторы, с помощью которых наиболее легко управлять функциональными свойствами пленок в процессе осаждения;

- установить технологические режимы и методы легирования, в частности, азотом, позволяющие получать пленки с полупроводниковыми свойствами, а также другими конкретно заданными характеристиками, исходя из области применения.

# Исследование влияния технологических режимов на свойства алмазоподобных углеродных пленок.

Для эффективного использования алмазоподобных углеродных пленок в создании преобразователей для фотоэлектрических и сенсорных систем необходимо решить конкретные технологические проблемы получения АПП:

- улучшение адгезии между пленкой и подложкой;

- получение пленок, обладающих хорошими механическими и износостойкими качествами, стойкими к химическим воздействиям, радиации;

- синтез структур на основе АПП с воспроизводимыми и конкретно заданными характеристиками.

Для задания технологических параметров и управления свойствами АПП нужно комплексное исследование зависимости структуры, фазового состава и электрофизических свойств АПП от параметров синтеза.

Для получения АПП использовалась установка на основе плазмохимического реактора планарного типа с дисковыми электродами. Возбуждение углеродной плазмы осуществлялось высокочастотным (ВЧ) разрядом на частоте 13,56 МГц. Установка обеспечивала плазмохимическое осаждение углеродных пленок и травление на плоских образцах диаметром до 100 мм. Пленки осаждались на кремниевые подложки. Толщина осаждаемых пленок 0,4-0,7 мкм. На рис. 3.26 представлена зависимость скорости роста АПП от концентрации азота в газовой смеси при различных концентрациях метана.



Рис 3.26. Зависимость скорости роста АПП от концентрации азота

Установлено, что увеличение концентрации азота в смеси ведет к уменьшению скорости роста пленки, что связано с уменьшением углеродсодержащих компонентов, формирующих пленку. Дополнительно это подтверждается тем, что при более высоких концентрациях метана в смеси скорость роста АПП также выше. При напылении пленок концентрация азота в газовой смеси увеличивалась от 0 до 30об.% с шагом 5 об.%.

#### Исследование структуры и фазового состава пленок.

Структура и фазовый состав пленок, полученных методом плазмохимического осаждения, определялся методом дифракции рентгеновских лучей на установке ДРОН-2 с использованием CuK<sub> $\propto$ </sub> ( $\lambda = 1,5418$  Å) и CoK<sub> $\propto$ </sub> ( $\lambda = 1,7902$  Å) излучения.

Структурный и фазовый анализ рентгенограмм, электроннограмм заканчивался сопоставлением вычисленных межплоскостных расстояний и интенсивности линий исследуемых образцов с табличными (ASTM) значениями для веществ, присутствие которых можно ожидать в образцах.

Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующих электронных микроскопов ТЕСЛА BS-350 и JEOL-100, либо на электронном микроскопе ЭВМ–100К методом реплик. Экспресс-анализ поверхности проводился на электронном микроскопе РЭММА–200.

Результаты перечисленных исследований приведены в работах [3.70-3.72]. Было установлено, что пленки, полученные методом плазмохимического осаждения, являются алмазоподобными углеродными с аморфной структурой.

Результаты электронно-микроскопических исследований пленок АПП, полученных ПХО, представлены на рис. 3. 27.



Рис. 3.27. Электронно-микроскопические снимки поверхности аморфной алмазоподобной углеродной пленки

Полученные изображения поверхности пленки подтверждают выводы об аморфной структуре пленок. Исследования электрического парамагнитного резонанса (ЭПР) алмазоподобных пленок позволяют судить о степени совершенства пленок, о наличии в них примеси азота, о доле в них алмазной фазы.

Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре на 3-х сантиметровом гомодинном спектрометре «RadioPAN» с  $TE_{102}$  прямоугольным резонатором и с частотой модуляции магнитного поля 100 кГц. Для контроля добротности резонатора и точной настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ионов  $Cr^{3+}$  в стандартном образце рубина, размещенном в резонаторе вместе с исследуемым образцом.

Исследовались ЭПР-спектры пленок, полученных методом ПХО двух типов: при напряжении смещения 100 В и 300 В. В спектрах пленок, осажденных при напряжениях смещения 100 В, отсутствовал сигнал ЭПР. Линия g~2,00283 ± 0,0002 с,  $\Delta$ H=11,3 Гс ± 0,2 Гс и v=9,3172709 ГГц на-блюдалась только для одного образца. Образцы, полученные при напряже-

нии смещения -300 В, имели ЭПР-сигналы, свидетельствующие о наличии в них разорванных связей.

Наличие оборванных связей регистрируется в пленках ПХО, полученных только при высоких значениях напряжения смещения. При напряжениях смещения меньше -300 В пленки являются скорее полимерными, чем алмазоподобными, и сигнал ЭПР в спектре для таких пленок отсутствует. Отсутствие сигнала ЭПР свидетельствует о насыщении оборванных связей углерода, например, водородом, и, следовательно, о локальном упорядочении связей.

# Исследование физических свойств алмазоподобных углеродных пленок методом комбинационного рассеяния.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света (КРС) помогает получить информацию о химической природе материалов, их физической структуре. Рамановские спектры разнообразных углеродных материалов (алмаз, аморфный углерод, стеклоуглерод, графит и фуллерен) являются результатом неупругого рассеяния фотонов света фононами кристаллической решетки или аморфной сетки.

Метод комбинационного рассеяния является наиболее надежным методом изучения структуры углеродных материалов, позволяющим по соотношению максимумов спектра рассеяния в районе 1332 см<sup>-1</sup> и 1580 см<sup>-1</sup> определить соотношение концентраций  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованных связей и, следовательно, относительное содержание алмаза и графита в исследуемом материале. КРС-спектры несут информацию о колебательных переходах в твердом теле, т. е. о топологии связей.

Спектры комбинационного рассеяния света снимались с помощью спектрометра Д $\Phi$ C–24 в геометрии на отражение. Для регистрации сигнала использовался  $\Phi$ ЭУ–136 в режиме подсчета фотонов. В качестве источника возбуждающего излучения использовался аргоновый лазер ЛГН–404 на длине волны  $\lambda$ =514,5 нм.

Микро-КРС спектроскопические исследования АПП пленок выполнены в геометрии на отражение с помощью серийного Рамановского спектрометра S–3000 (ISA/Jobin Yvon). Возбуждение КРС-спектров осуществлялось излучением Ar<sup>+</sup> лазера мощностью 100 мВт на длине волны  $\lambda$ =514,5 нм. КРС-сигнал с площади 2 мкм через тройной монохроматор регистрировался с помощью матричного элемента с разрешающей способностью  $\approx 1.8 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры КРС-аморфных алмазоподобных пленок составлены из двух широких полос, которые перекрываются. Это низкоэнергетическая D-полоса с максимумом приблизительно при 1350 см<sup>-1</sup> и более высокоэнергетическая G-полоса. D-полоса обладает симметрией A<sub>1g</sub> и проявляется в разупорядоченном аморфном и микрокристаллическом углероде. Она обусловлена снятием запрета по волновому вектору через разупорядочение кристаллической решетки графита и соответствует пику фононной плотности состояний на границе зоны Бриллюэна. В области 1550 см<sup>-1</sup> находится максимум G-полосы. Она родственна полосе соответствующего энергетического положения в кристаллическом графите (1580 см<sup>-1</sup>), имеет симметрию  $E_{2g}$  и соответствует пику фононной плотности состояний в центре зоны Бриллюэна.

За счет изменения и разупорядочения длин межуглеродных связей, сильных внутренних напряжений и деформированных графитных  $sp^2$  кластеров в аморфных графитных углеродных пленках обе полосы могут наблюдаться в диапазонах от 1250 см<sup>-1</sup> до 1450 см<sup>-1</sup> (D-полоса) и от 1530 см<sup>-1</sup> до 1590 см<sup>-1</sup> (G-полоса) [3.73-3.75].

Для некоторых образцов спектры КРС существенно маскировались интенсивной люминесценцией, поэтому ниже приводятся и анализируются спектры только для образцов с содержанием азота 10, 15 и 20об.% в газовой смеси, для которых люминесцентный фон был достаточно слаб. На рис. 3.28 представлены спектры КРС плёнок АПП, полученных при фиксированном общем давлении газа в реакционной камере (P=106,4 Па) и различном содержании азота в газовой смеси (кривые 1–10об. % азота; 2-15об.%; 3–20об.%). Для удобства сравнения спектры смещены друг относительно друга по оси ординат. Из спектра видно, что при изменении содержания азота в газовой смеси, форма КР-спектров изменяется, что отражает изменение структуры получаемых плёнок.



Рис. 3.28. КРС-спектры пленок АПП, полученные методом ПХО при содержании азота в газовой смеси: 1–10 об.%, 2 – 15об.%, 3–20 об.%

Для количественного анализа КРС-спектров было выполнено их компьютерное разложение на элементарные полосы (гауссианы), параметры которых (частоты максимумов v, полуширины  $\Delta v$  и отношения интегральных интенсивностей  $I_D/I_G$ ) представлены в табл. 3.1. Аналогичная процедура разложения была выполнена и для спектров второй серии образцов, полученных при другом общем давлении газа в камере (P=26,6 Па).

Особого внимания заслуживает взаимосвязь оптической ширины запрещённой зоны E<sub>opt</sub> и отношения интенсивностей D- и G-полос I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> как параметров, связанных с размерами графитных кластеров в углеродной плёнке.

Как правило, для плёнок аморфного углерода, как не гидрогенизированного, так и гидрогенизированного, наблюдается значительный низкочастотный сдвиг G- и D-полос (до 1520 см<sup>-1</sup> для G-полосы и до 1280 см<sup>-1</sup> для D-полосы), связываемый авторами ряда работ [3.76, 3.77] с изменением (разупорядочением) длин и углов связей в указанных плёнках. Кроме того, наличие четырёхкратно координированных связей в АПП также может влиять на низкоэнергетический сдвиг G- и D-полос. Присутствие азота в газовой среде способствует релаксации механических напряжений в плёнке, что также влияет на сдвиг G- и D-полос.

Таким образом, интерпретация энергетического положения G- и Dполос в спектрах КРС углеродных плёнок затруднена в силу большого числа факторов, влияющих на указанный параметр.

Тем не менее, из табл. 3.1 видно, что энергетическое положение G- и D-полос исследованных нами плёнок соответствует литературным данным [3.78]. На практике параметром, наиболее часто используемым при анализе структуры углеродных плёнок, является отношение интенсивностей D- и G-полос I<sub>D</sub>/I<sub>G.</sub>

В работе [3.79] была получена линейная зависимость между отношением  $I_D/I_G$  и обратным размером графитного кластера. Из этой и ряда других работ был сделан вывод о том, что интенсивность D-полосы пропорциональна процентному содержанию кристаллических границ в образце, т. е. отношение  $I_D/I_G$  увеличивается с уменьшением размера кластеров.

В то же время, использование моделей, разработанных впоследствии на основе результатов, полученных для АПП, характеризующихся исключительно  $sp^2$ -конфигурацией связей, и для АПП, содержащих большое количество  $sp^3$ -конфигурированных связей (вплоть до 80%), привело к появлению ряда противоречий. Одним из них является отсутствие корреляции между величиной  $E_{opt}$  и отношением  $I_D/I_{G}$ .

Действительно, как следует из модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном и Рейли [3.36], при уменьшении размеров графитных кластеров значение величины оптической щели  $E_{opt}$  должно увеличиваться в соответствии с зависимостью  $E_{opt} \sim 6/N^{1/2}$  (эВ), где N - число ароматических колец в кластере. В то же время уменьшение размеров кластеров должно приводить к увеличению отношения  $I_D/I_{G}$ .

Экспериментально наблюдаемая связь между  $E_{opt}$  и  $I_D/I_G$  (рис. 3.29) противоречит этому. Это дает основание сделать вывод о том, что отношение  $I_D/I_G$  является неадекватным параметром для анализа размеров графитных кластеров в аморфном углероде. При рассмотрении альтернативных моделей [3.51], объясняющих связь между  $E_{opt}$  и  $I_D/I_G$ , увеличение размеров кластеров приводит к уменьшению  $E_{opt}$ .



Рис. 3.29. Зависимость ширины запрещенной зоны - а и отношения ID/IG - б от концентрации азота в газовой смеси для АПП, изготовленных методом ПХО, при различных значениях давления: 1- 106,4 Па, 2 –26,6 Па.

Однако при этом, благодаря увеличению ближнего или промежуточного порядка в плёнках, возрастает плотность фононных состояний и, следовательно, матричный элемент D-полосы. В результате отношение  $I_D/I_G$  должно расти.

Выдвигается предположение, что изменение отношения  $I_D/I_G$  отражает не изменение размеров графитных кластеров, а изменение их распределения по размерам.

В этой модели уменьшение интенсивности D-полосы (и увеличение  $E_{opt}$ ) объясняется или просто распадом  $sp^2$ -кластеров крупного размера или их конверсией в  $sp^3$ -координированную структуру. Остающиеся  $sp^2$ -кластеры более мелкого размера и определяют увеличение  $E_{opt}$ . Данная модель неявно предполагает существование  $sp^2$ -кластеров с размерами меньше критического, не дающих вообще или дающих очень малый вклад в формирование D-полосы.

Таким образом, интерпретация КРС углеродных плёнок требует детального рассмотрения и привлечения дополнительных данных, полученных другими методами. Это особенно актуально для гидрогенизированных (в том числе азотосодержащих) АПП, поскольку как водород, так и азот активно изменяет структуру пленки, особенно на границах графитных кластеров.

Учитывая, что D-полоса появляется благодаря разупорядочению и является проявлением колебаний на поверхности этих кластеров, анализ спектров комбинационного рассеяния АПП может дать информацию о модификации структуры плёнок при наличии в газовой смеси азота.

Принимая во внимание выше изложенное, рассмотрим наши результаты исследования свойств АПП. Наблюдаемое увеличение отношения  $I_D/I_G$  и полуширины D-полосы при увеличении содержания азота в газовой смеси можно объяснить следующим образом. При незначительном содержании азота в газе в процессе формирования плёнки происходит увеличение содержания sp<sup>2</sup>-координированной фазы в пленке. Согласно последним модельным представлениям, ширина запрещенной зоны в углеродных пленках зависит не только от среднего размера sp<sup>2</sup>-кластеров, но также от структурных искажений графитных колец.

Таким образом, наблюдаемое уменьшение  $E_{opt,}$  полученное в наших экспериментах, может быть связано с увеличением размеров  $sp^2$ -кластеров и, в особенности, с увеличением содержания  $sp^2$ - разупорядоченной фазы в пленке. В свою очередь, увеличение разупорядочения должно вызывать рост интенсивности D-полосы и её уширение, что и наблюдается для концентраций азота от 10 до 15об.%.

Влияние азота в процессе роста АПП можно связать с изменением внутренних механических напряжений. Уменьшение внутренних механи-

ческих напряжений в плёнке за счёт уменьшения среднего координационного числа может стимулировать рост  $sp^3$ -координированной фазы в плёнке, уменьшение размеров и количества графитных кластеров и, в особенности, уменьшение содержания  $sp^2$ -разупорядоченной фазы. Исследованные нами пленки характеризуются достаточно высокими значениями ширины запрещенной зоны и, следовательно, высоким содержанием  $sp^3$ -фазы и малой твердостью.

Таблица 3.1. Условия осаждения, параметры КРС-спектров, оптические
характеристики пленок АПП с азотом в газовой смеси

№	P,	Кон-	E <sub>opt</sub> ,	n	K	ν <sub>G</sub> ,	$\Delta v_{\rm G}$ ,	$v_D$ , $cm^{-1}$	$\Delta v_{\rm D}$ ,	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
об-	Па	центр.	эΒ			см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>		см <sup>-1</sup>	
раз		азота								
ца		в газе,								
		%								
1	106,4	10	2,6	1,91	0,076	1527,9	206,5	1265,9	141,5	0,116
2	106,4	15	2,03	1,88	0,072	1528,6	193,5	1292,5	209,6	0,230
3	106,4	20	2,77	1,84	0,05	1527,8	105,2	1356,6	129,5	0,016
4	26,6	10	1,76	2,07	0,12	1520,0	187,8	1275,3	302,0	1,450
5	26,6	15	1,83	2,09	0,13	1532,0	195,0	1284,8	241,6	0,550
6	26,6	20	2,04	2,12	0,14	1533,0	186,0	1273,7	240,5	0,340

Таблица 3.2. Параметры КРС-спектров АПП

N⁰	Концен-	$I_D/I_G$	G- линия			D-линия		
образ-	трация		Ι	W,	ν,	I,	<b>W</b> , cm <sup>-1</sup>	ν,
ца	азота в			CM <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	CM <sup>-1</sup>		CM <sup>-1</sup>
	газе, %							
126-2	0	0,44	274	156	1547	121	154	1422
209	5	0,67	152	174	1550	103	258	1446
213-1	10	0,82	311	162	1547	257	278	1427
221	20	1,4	182	141	1569	256	224	1468

Анализируя общие особенности КРС-спектров исследованных плёнок, можно заключить, что, кроме отношения  $I_D/I_G$ , параметром, наиболее чувствительным к структуре АПП, является полуширина D-полосы ( $\Delta v_D$ ),

что видно из данных табл. 3.2. Корреляция между Δν<sub>D</sub> и технологическими параметрами не наблюдается.

Анализ колебательных КР-спектров АПП показывает, что увеличение мощности ВЧ-разряда ведет к разупорядочению графитной составляющей в структуре пленки, уменьшению размеров графитных микрокластеров и увеличению их количества. Так, согласно теоретическим расчетам, приведенным в работе [3.90], и сравнении с полученными результатами в поведении спектров КРС, увеличение мощности ведет к угловому разупорядочению межуглеродных связей.

Подтверждением этого допущения является высокочастотное смещение G-полосы и увеличение интенсивности D-полосы. Увеличение соотношения интенсивностей D и G-полос –  $I_D/I_G$  обусловлено размерами областей графитной составляющей в пленке. Увеличение величины мощности разряда ведет к уменьшению размеров микрокристаллитов графита в базисной площади, увеличению числа графитных микрокластеров и увеличению их количества.

### Оптические свойства алмазоподобных углеродных пленок.

Исследования оптического поглощения и отражения, катодолюминесценции позволяют получить информацию о таких основных оптических параметрах материалов, как коэффициенты поглощения, отражения, преломления, ширине запрещенной зоны, излучательных и безизлучательных оптических переходах.

Оптические свойства АПП исследовались методами оптического поглощения и отражения. Измерялись спектры пропускания и отражения пленок в диапазоне длин волн 200-800 нм. Для этого использовался спектрофотометр "SPECORD UF VIS". Спектры отражения снимались с использованием стандартной зеркальной приставки, угол падения света на образец составлял 20°. Измерение коэффициента преломления пленок выполнялось на эллипсометре ЛЭФ-ЗМ путем определения поляризационных углов, погрешность измерения которых не превышала трех минут [3.80-3.99].

Показатель преломления n этих пленок почти линейно зависит от напряжения разряда. Варьируя напряжение ВЧ-разряда, можно получать аморфные пленки с показателем преломления, изменяющимся в пределах от 1,5 до 2. При этом коэффициент экстинкции во всех случаях не превышает 0,09, а его изменение в зависимости от ВЧ-напряжения коррелирует с изменением n.

При увеличении концнтрации метана в смеси и уменьшении ВЧнапряжения происходит рост пленок, имеющих малое значение *n*. В то же время при напряжении ВЧ-разряда 300В и избытке водорода в газовой среде происходит рост пленок с показателем преломления *n*≈2. Оптическая ширина запрещенной зоны пленки с  $n \approx 1,6$  составляет примерно 3,3 эВ. Таким образом, при малых напряжениях смещения до -300В формируются мягкие АПП с относительно большой шириной запрещенной зоны (E<sub>g</sub>>3 эВ). При увеличении напряжения ВЧ-разряда формируются пленки с большим содержанием углерод – углеродных связей, и данный тип пленок относят к алмазоподобным пленкам с содержанием водорода до 20 об. %. Оптическая ширина запрещенной зоны при этом не превышает 2,0 эВ.

Влияние азота на оптические характеристики исследуемых пленок рассмотрено в [3.81, 3.82]. Было показано, что при введении азота в газовую смесь зависимости имеют точку экстремума. При небольшом содержании азота в газовой смеси (5-15об. %) рост АПП сопровождается увеличением содержания разупорядоченной  $sp^2$ -фазы. Показатель преломления *n* увеличивается от 1,95 до 2,2 для данного диапазона концентрации азота, а величина оптической щели, полученная методом Тауц графиков из зависимости ( $\alpha h v$ )<sup>1/2</sup> от энергии hv, уменьшается от 3,2 до 1,9 эВ. Диапазон содержания азота 15-20об.% является критическим, так как при последующем увеличении азота в газовой смеси до 45об.% показатель преломления уменьшается до значения 1,8, а ширина запрещенной зоны возрастает до 4,0 эВ.

Предполагается, что при концентрации азота в газовой смеси 15-20 об. % происходит фазоструктурная перестройка пленки с формированием  $sp^3$ -углеродных координационных связей, которые способствуют образованию алмазоподобных включений.

### Электрические параметры алмазоподобных углеродных пленок.

Исследования показали, что высокогидрогенизированные пленки с 30-10 об.% содержанием водорода, имеют небольшое количество некомпенсированных связей и являются наиболее структурно ориентированными. Такие пленки могут быть получены при низком напряжении смещения (U<-300 B) из газовой смеси с 20-40 об.% содержанием метана. Это упорядочение проявляется в низкой электрической проводимости, низкой (2,5-3,5) диэлектрической проницаемости и стационарной фотопроводимости в спектральном диапазоне 1300-480 нм. При увеличении концентрации метана в газовой смеси до 70-80об.%, как и при увеличении мощности ВЧразряда, происходит разупорядочение пленочной структуры. Перенос носителей заряда в пленке осуществляется по прыжковому механизму и становится интенсивнее при увеличении температуры.

Пленки, осажденные при напряжении смещения -300В, имели низкую темновую проводимость  $\sigma = 10^{-10} - 10^{-11} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ . Кроме того, было установлено, что при 30об.% содержании метана в газовой смеси наблюдается уменьшение энергии активации проводимости с увеличением величины напряжения смещения. Для пленок, синтезированных при 50об.% содержании CH<sub>4</sub>, получен противоположный результат – с увеличением напряжения смещения энергия активации возрастает. Известно, что энергия активации около 0,95 эВ соответствует проводимости аморфного углерода. Можно считать, что перенос носителей заряда при температуре выше 500К отвечает переносу по графитовой фазе в углеродных гидрогенизированных пленках. Изучение электрофизических свойств АПП пленок показало большое разнообразие свойств в зависимости от условий осаждения. Присутствие азота в газовой среде ведет к изменению проводимости АПП.

Исследовались свойства АПП, которые получены при напряжении смещения -100 В [3.75]. Пленки, полученные в газовой смеси с концентрацией азота до 20 об.%, обладают наибольшим значением проводимости ( $\sigma$ ), максимальное значение которой достигает 10<sup>-5</sup> (Ом·м)<sup>-1</sup> при 15-20 об.% содержании азота. Зависимость имеет точку экстремума с четко выраженным максимумом в районе 20 об.%. Данный результат подтверждает предположение, что значение концентрации азота в газовой смеси от 15 до 20 об.% является критическим, и при такой концентрации азота происходят сильные структурные изменения в пленке. Проводимость данных пленок на порядок величины выше, чем проводимость АПП, полученных при напряжении смещения -300 В.

Следовательно, при напряжении смещения -100В формируются пленки, обладающие наибольшей проводимостью по сравнению с пленками, полученными при других условиях.

Наличие точки экстремума 17±2 об.% содержания азота в газовой смеси, установленной из характера изменения КРС-спектров, оптических характеристик и зависимости проводимости, показывает наличие минимум двух процессов, оказывающих различное воздействие на ход роста пленки.

Добавление азота в газовую смесь происходит за счет снижения концентрации водорода, что ведет к увеличению доли ненасыщенных углеродных связей и, следовательно, к увеличению механических напряжений в пленке и увеличению разупорядочения графитных колец. Увеличение разупорядочения вызывает рост интенсивности D-полосы в КРС-спектре (давление 106,4 Па). При меньшем давлении (26,6 Па) происходит процесс увеличения размеров графитоподобных кластеров. И рост размеров графитоподобных кластеров, и структурные искажения графитных колец ведут к уменьшению оптической щели.

В то же время азот разбивает неразложившиеся углеродные формирования, присутствующие в газе в результате разложения метана. Рабочий газ при ВЧ-разряде разлагается на атомы только на 20% и поэтому является неоднородным, содержащим, кроме атомов, различные радикалы и даже кластерные образования.

При введении азота в газовую смесь азот разбивает неразложившиеся углеродные формирования, в результате чего на поверхность поступают дополнительные высокоэнергетические атомы углерода, энергии которых достаточно для реакции с  $sp^2$ -состояниями и формирования  $sp^3$ -состояний. Данное предположение подтверждается тем, что при увеличении напряжения ВЧ-смещения, и, следовательно, мощности разряда, идет формирование пленок с преимущественным содержанием  $sp^3$ -состояний.

До точки экстремума преобладает процесс увеличения  $sp^2$  кластеров, после -процесс увеличения формирования  $sp^3$ -состояний.

Если же добавление азота в газовую смесь происходит за счет уменьшения концентрации метана, то в начале, за счет уменьшения доли углеродсодержащих компонент, идет процесс формирования пленки с увеличенным содержанием водорода, стимулирующим формирование  $sp^2$ -конфигураций. Процесс роста пленки, как получено из эксперимента, начинает замедляться. Однако замедление процесса роста ведет к увеличению формирования  $sp^3$ -конфигураций. При достижении определенной насыщенности водородом процесс формирования пленки с преимущественным формированием  $sp^3$ -состояний начинает преобладать.

Крайне низкое содержание азота в пленке объясняется низким уровнем диссоциации молекул азота при данном методе осаждения и слабым взаимодействием углерод – водородных радикалов и азота. Многообразие технологий получения АПП наряду с возможностью управления свойствами пленок во время технологического цикла позволяют прогнозировать применение АПП в промышленных масштабах.

Основные направления применения алмазоподобных углеродных пленок кратко отражены в табл. 3.3.

N⁰	Основные направления	Свойства материала (АПП)	Области применения
1	Создание за- щитных, ан- тиотра- жающих по- крытий; покрытий, устойчивых к воздействию микро- организмов	Инертность слоев к хи- мическому воздействию агрессивных сред. Износоустойчивость. Фунго- и бактериоста- тические свойства	<ul> <li>Защитное и износостойкое покрытие на накопителях магнитных дисков, головок винчестеров и видеомагнитофонов, фото- шаблонах, защитных и просветляющих покрытиях электронных устройств, мик- роскопов, экранов дисплеев.</li> <li>Защита предметов культурного и истори- ческого наследия от техногенных и антро- погенных загрязнителей.</li> <li>Защита различных узлов и деталей.</li> <li>Антиотражающие покрытия для солнеч- ных элементов, оптические окна для ин- фракрасной области.</li> <li>Ужесточение режимов стерилизации и существенное повышение долговечности и качества инструмента для эндоскопиче- ских и микрохирургических операций.</li> <li>Микробостойкие покрытия для систем с защитным циклом жизнеобеспечения.</li> </ul>

Таблииа 3.3.	Основные направления и области применения	АПП
,	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	

			Продолжение табл. 3.3
№	Основные направления	Свойства материала (АПП)	Области применения
	Создание приборов на- ноэлектро- ники. Функциональ- ные слои, ак- тивные и пас- сивные эле- менты элек- тронных при- боров	Низкая электропровод- ность легированных об- разцов. Реализация условий од- ноэлектронного транс- порта. Высокие теплопровод- ность, чувствительность в УФ-области, радиацион- ная стойкость, напряже- ние пробоя, отрицатель- ный температурный ко- эффициент сопротивле- ния.	<ul> <li>Одноэлектронные приборы, метрология (стандарт тока).</li> <li>Переход в технологии производства инте- гральных микросхем от алюминиевых кон- тактных соединений к медным.</li> <li>Теплоотвод резисторов; слой звукопрово- да в фильтрах и линиях задержки на по- верхностных акустических волнах; меж- слойный теплоотводящий диэлектрик в аналого-цифровом преобразователе, подза- творный диэлектрик МДП - приборов; пе- реключающее устройство.</li> <li>Радиационные детекторы.</li> <li>Датчики оптического излучения.</li> <li>Датчики температуры.</li> </ul>
	Создание ан- тифрикцион- ных покрытий	Низкий коэффициент трения в парах трения. Уменьшение среднего износа в парах трения до двух раз.	•Увеличение долговечности изделий (ме- ханизмов, приводов, редукторов) общема- шиностроительного и специального назна- чения, улучшение экономических и эколо- гических характеристик.
	Создание матриц хо- лодных като- дов	Низкая работа выхода легированных образцов (менее 0,005 эВ)	<ul> <li>Применение матриц холодных катодов низкого напряжения.</li> <li>Уменьшение количества дорогостоящих технологических операций при производ- стве жидкокристаллических дисплеев.</li> <li>Уменьшение стоимости дисплея в три раза</li> </ul>
	Создание пас- сивных экра- нов для уст- ройств элек- тронной тех- ники	Высокое поглощение волн радиодиапазона.	<ul> <li>Экран радиодиапазона для защиты электронных устройств от внешнего электромагнитного поля, защита человека от радиоизлучения электронной техники.</li> <li>Антирадарные покрытия в Stelstexнологиях.</li> </ul>
	Создание по- крытий для трансплантан- тов (имплан- тантов)	Высокая биологическая совместимость с тканями живых организмов и рас- тений.	<ul> <li>Улучшение биологической совместимо- сти при вживлении протезов сустава и шейки бедра, имплантантов зубов и т.д.</li> <li>Существенное улучшение иммунологиче- ских и реологических свойств искусствен- ных суставов</li> <li>Покрытие сердечных клапанов и офталь- мологических линз.</li> </ul>

# 3.5. Графен

Примерно с 2004 г. началось подробное изучение плоских двухмерных сетей из углеродных атомов, которые сразу привлекли внимание исследователей по причине своих атрактивных, прежде всего электронных свойств; возможности баллистического транспорта и квантового эффекта Хола. Графен проявляет новые или дополняющие УНТ-свойства [3.83]. Привлекает внимание и то, что проводимость графена осуществляется амбиполярными носителями [3.84], его высокая подвижность носителей равна  $2 \times 10^6$  см<sup>2</sup>.В<sup>-1</sup>.с<sup>-1</sup> при плотности дефектов ~1×10<sup>10</sup>/см<sup>2</sup> [3.85]. Эта подвижность более чем подвижность в тонком квантовом колодце InSb и практически независимая от температуры.

До 2004 года двухмерные кристаллы, включительно и углеродные, считались неустойчивыми, но физиков Манчестерского университета (во главе с А. Геимом и К. Новоселовым) произвела революцию, показв стабильность графена и других сильно связанных двухмерных кристаллов.

**Графен** – это планарный двухмерный лист из углеродных атомов, связанных в алотропной форме графита (т. е. «монокристаллического» монослоя из  $sp^2$ -углеродных атомов, соединенных в гексагональной плоской сети (рис. 3.30). При  $sp^2$ -гибридизации атомные орбиты валентно-соединяющихся двух атомов в ковалентной связи электронных пар имеют оси, разположенные в одной плоскости, но смещенные на 120° одна от другой. Эта структура напоминает проволочную сеть клетки (для птиц, например) с шестиугольными ячейками, однако их ячейки имеют наноразмеры. Ковалентные связи между двумя соседными атомами в узлах сети имеют длину около 0,142 нм.



Рис. 3.30. Графен

Графен для физиков - это один из основных структурных элементов углеродных материалов будущего (в том числе и его модификации –

нанотрубки и фуллерены). Для химиков графен – это очень большая углеродная ароматическая полимолекула.

Пятиугольная и семиугольная ячейки из углеродных атомов рассматриваются как дефекты графенового листа. С ними реализуется конусная, седловинная или сферическая формы графена, переходя в пространственно-согнутые структурные формы – нанотрубки или фуллерены.

Высокая подвижность токовых носителей при комнатной быстрого температуре необходимым является условием для переключения для высокой рабочей графеновых или частоты электронных приборов. Экспериментально измеряемые подвижности носителей выше в десятки раз, чем подвижность токовых носителей в конвенциональном кремнии. По причине независимости подвижности носителей в диапазоне температур между 10 и 100 К сделан вывод, что преобладающий механизм электрического сопротивления графена (и в углеродных трубках) - это рассеяние токовых носителей на дефектах двухмерной кристаллической решетки. Симметрия измеренных величин показывает, что электроны и дырки имеют приблизительно одну и ту же подвижность. Легирование практически не влияет на подвижность носителей в графене. Некоторые газовые специи (включения, адатомы) являются акцепторами, другие - являются донорами, а начальная нелегированная структура восстанавливается при плавном нагревании "третированного" этими газами графена в вакууме.

На рис.  $3.31 - хиральный вектор (chirality vector) графена C=na_1+ma_2, где a_1 и a_2 являются единичными векторами двух соседных шестоугольников из гексагональной решетки [3.86]. На примере (рис. <math>3.31$ ) C=5a\_1+2a\_2 и если вырежем графеновую ленточку в этом направлении, она будет такой же, как у графеновой ленты. Будет не сложно заметить, что если n-m≠3i, где и является целым числом, то хиральный вектор не пересекает ни одной точки Ферми на зонной диаграме на рис. 3.32 и поэтому свойства графена или трубки с этим хиральным вектором похожи на полупроводник, в то время как в случаях m=n или n-m=3i свойства графеновой ленты не являются металлическими.

Зонная диаграмма и шестиугольная форма первой Бриллюеновой зоны показаны на зонной диаграмме рис. 3.32. Валентная зона  $\pi$  и зона проводимости  $\pi^*$  соединяются в шести точках, лежащих на уровне Ферми («Ферми-точек»). В большинстве направлений к-пространства, например,  $\Gamma$ -К и пяти других направлений, электроны свободно могут переходить от валентной зоны в зону проводимости и графен имеет поведение металла, в то время как в направлении  $\Gamma$ -М валентные электроны являются дистанцированными от своих проводящих состояний запрещенной зоны, аналогично полупроводнику [3.87, 3.88].



Рис. 3.31. Хиральный вектор и первая зона вектора C=5a<sub>1</sub>+2a<sub>2</sub> графена



Рис. 3.32. Зонная диаграмма Бриллюена для графена;обозначены валентная зона π и зона проводимости π\*

Существуют ленты с металлоподобными свойствами («кресельная») или ленты с полупроводниковыми свойствами («зигзаг»), в зависимости от их хиральности. На рис. 3.33 показаны эти две основные возможности для микроструктурирования графеновой ленты.



Рис. 3.33. Графеновая лента с края (по длине) с "кресельной" структурой - *а* и с «зигзаг»-структурой - б

Чтобы объяснить поведение графена в магнитном поле и прежде всего наблюдаемый аномальный квантовый эффект Холла, приходится допустить, ЧТО носители являются фермионами Дирака. Позже экспериментальным образом (например, через чувствительную фотоэмисионную спектроскопию) было показано, что между токовыми графене имеются Дираковые фермионы носителями в \_ т. e.

релятивистские квазичастицы без массы, существующие вместе с квазичастицами с конечной массой и индуцированными дефектами локализированных частиц. Перелетающие через графен, подобно фотонам со скоростью света, рассматриваемая группа электронов обладает линейной дисперсионной зависимостью от энергии и подчиняется уравнению Дирака (для связи электронов и позитронов).

Имеем уникальную ситуацию – заряженные частицы с нулевой массой и своим спектром, вместо получаемого из уравнении Шредингера спектра. Здесь он похож на описываемое уравнение Дирака. Это является следствием графеновой кристаллической структуры, которая состоит из двух одинаковых подрешеток, расположеных одна в другой. Квантовомеханические прыжки между подрешетками приводят к формированию двух энергетических зон и их пересекание недалеко от границ зоны энергетический конический образует Бриллюена спектр вместо параболичных зон в металлах. С зонной структуры графена, показанной на рис. 3.32, видно, что близко к точкам пересекания К и К' электронная энергия линейно зависит от волнового вектора и это обуславливает поведение электронов в металлоподобных ленточках и устойчивые процессы транспорта токовых носителей.

Особенность транспорта этих токоносителей в том, что близко к токопереносных свободных энергии состояний нулевой в зоне проводимости имеются электроны. Если валентная зона незаполненная, то при отрицательной энергии незаполненные электронные состояния имеют поведение квазичастиц – т. е. дырок, которые в твердом теле являются эквивалентными позитронам проявлениями. В физике прыжков элементарных частиц. И если обычно электроны и дырки в физике твердого тела описываются различными уравнениями Шредингера, которые не являются связанными (вследствие правила суммирования Зайтца (Seitz) и имеют разные эффективные массы, то в графене электроны и дырки являются связанными, подобно зарядно-сопряженной симметрии в квантовой электродинамике.

При квантово-динамичном рассмотрении вводится релятивистский псевдоспин, который является индексом подрешетки, а не реальным электронным спином. Тогда вектор хиральности (или *chirality*) может рассматриватся и как проекция псевдоспина на направление движения, которое является положительным или отрицательным для электронов или дырок, соответственно.

На двух углеродных слоях в точках К и К' (рис. 3.32) вместо двух конических зон на однослойном графене теория утверждает наличие двух параболических зон без запрещенной зоны между ними (т. е. прикасающихся или чуть-чуть прикривающих друг друга). Поэтому двухслойный графен (или двухслойной УНТ) может рассматриваться как полупроводник без запрещенной зоны. Хиральность (в смысле -

значительная зависимость свойств токоносителей от направления их распространения в графеновом слое) еще существует, но является более слабо выраженной.



Рис. 3.34. Графеновая ленточка, используемая как канал в полевом транзисторе с нижним затвором (роль затвора выполняет подложка)

Туннелирование является основным свойством квантовых систем, связанным с принципом Гейзенберга для неразличимости частиц. Для полупроводников вероятность туннельного прохождения через потенциальный барьер уменьшается экспоненциально с увеличением его высоты и ширины. Кроме того, энергия проходящего электрона должна совпасть с одним уровнем дырки с другой стороны барьера.

Это используется в резонансно-туннельных приборах. Отличием графена в этом случае есть то, что вероятность туннельного прохождения (той части электронов, которые обладают поведением фермионов без эффективной массы при пересекании точек Ферми хирального вектора) существует для единиц, независимо от ширины и высоты барьера. Это называют *парадоксом Клейна*.

Одинаковость волновых функций электрона и позитрона с двух сторон барьера ведет к большей вероятности туннелирования, что и было предсказано Клейном. Но принцип неопределенности имеет место и здесь - в квантовой механике можно измерить точно или позицию электрона, или его скорость, но нельзя измерить обе величины одновременно.

В релятивистской квантовой электродинамике нельзя измерить даже позицию электрона достаточно точно, так как если попробуем сделать это, то создается электронно-позитронная пара из вакуума и невозможно оригинальный этих будет отличить электрон ОТ новосозданных создал электронов. Таким образом, графен возможность ДЛЯ экспериментов с этим явлением, в то время как ранее парадокс Клейна требовал экзотических условий, таких как удары сверхтяжелых ядер или испарения черных дыр.

Парадокс Клейна означает, что в полевом транзисторе с металлоподобной графеновой лентой в качестве канала(рис. 3.34), прохождение через этот канал фермионов не может остановить с помощью какого-то очень большого напряжение затвора. Но такие металлоподобные ленточки (или металлоподобные нанотрубки) являются очень подходящими для соединения.

В двухслойном графене, даже в ленточке с квазиметаллической хиральностью проникания нормально поступающих электронов (т. е. баллистическое прохождение) будет управляться потенциалом затвора, но магические углы будут проявляться с вероятностью прохождения равной единице, что следует иметь в виду при конструирования приборов.

Туннельные аномалии в системах с одно- и двухслойным графеном являются существенными в транспорте при низкой концентрации носителей.

Важно исследовать также и роль Андерсеновых локализаций (дефекты концов ленточки), которые вероятно игнорируются в рассматриваемой группе носителей (фермионов); объяснить минимальную проводимость графена (и для двух типов слоев она измеряется как  $\approx e^2/h$ ).

Независимо от потребности дополнительных теоретических знаний о графене и наноэлектронике, которая будет строиться на его основе, они имеют огромный потенциал. Это ныне они относятся к гибридной наноэлектронике, в которой используют графеновые наноленточки с ИЛИ конфигурацией графен различной С квантовыми точками. расположенными на его поверхности. Большая подвижность позволяет баллистическое прохождение токовых носителей через прибор. Уже известно, что такие структуры могут достаточно легко выполняться с литографических методов помощью последных поколении (базирующиеся на электронной, ионной и зондовой литографии).

Ключевая задача для технологов – это создание СМОS совместимого процесса (температуры получения графена 1200-1400°С не являются совместимыми со СМОS-процессами), надежного контроля боковых концов и геометрических размеров нанолент из графена, а также выполнения пасивации интерфейсов. Запрещенная зона наноленточек зависит и от ширины ленты, поэтому важен контроль геометрических размеров.

Состояние боковых концов влияет на его электронные свойства [3.83 3.84]. В отличие от УНТ графеновые планарные структуры будут подвержены большому взаимодействию с подложкой, на которую графен нанесен, показывая чувствительность к зарядам, встроенным в изоляторе [3.89]. Разработка технологии нанесения диэлектрика с высокой диелектрической проницаемостью на графен началось относительно недавно[3.90].

Конечно, во многом графеновая технология устройств и технология приборов с УНТ взаимно дополняются и одновременно развиваются. Важным является разработка низкотемпературной технологии получения Сейчас пока графеновые пленки выращивают графена. ИЗ сублимирующего кремния, полученного из кремниевого карбида, или посредством химического вакуумного отложения на никелевой подложке [3.87], образуются около 20 слоев толщины одновременно. Путём физического трансфера маленьких кусочков монопленки графена наносились на изоляционные подложки [3.84]. Обычно это поверхность SiO<sub>2</sub>, но этот процесс достаточно сложный и не технологичный.

Пприменения графеновых ленточек очень разнообразные и являются только началом. В области канала полевого транзистора можно встроить графен (рис. 3.34), то будем иметь высокую подвижность носителей и гладкие и бездефектные верхнюю и нижнюю поверхности канала (транзистор – балистический).

Международный коллектив ученых Университета в Алберте, Канада (University of Alberta) и Национальной Лаборатории Хефей, Китай (Hefei National Laboratory) создал программируемый графеновый логический масив на основе квантовых точек[3.91]. Память подходит как для создания компьютерной памяти с произвольным доступом, так и для логических цепей будущих компьютеров. При подаче внешнего напряжения массив с пересекающихся нанолент может работать как матрица памяти, так как наличие или отсутствие квантовой точки в местах пересекания лент соответствует логически «0» или «1».

Исследователи отмечают, что время доступа к отдельной графиновой ячейке памяти будет меньше, чем в стандартных СМОSчипах. Графеновый аналог потребляет меньше энергии.

Другая многообещающая область применения графена - это спинтранспортирующие устройства. Из-за малой связи между спином и сохраняется траекторией носителей поляризация спиновая на субмикронных и даже микронных расстояниях, что позволяет наблюдать контроль спиновых состояний. Имеются спиновую инжекцию и сообщения о индуцировании сверхпроводимости в графен и создании сверхпроводящего транзистора (FET) от полевого сдвоенных свепхпроводящего и графенового слоев.

Газовые сенсоры из графена уже производятся. Принцип действия таких сенсоров основывается на том, что различные газы генерируют электроны или дырки в графене и меняют сопротивление датчика.

# Литература к разделу 3

3.1. Krätschmer W. et al. Nature, v. 347, 1990. – P. 354.

3.2. Мастеров В. Ф. Физические свойства фуллеренов // Соровский бразовательный журнал. – № 1, 1997.

3.3. Poole C. P., Owens F. J., Introduction to Nanotechnology Wiley-Interscience 2003. – P. 400.

3.4. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v 354, 1991, P. 56–58.

3.5. Monthioux M., Kuznetsov V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? Carbon, v 44, Editorial, 2006 (cited Radushke-vitch, Lukianovitch, Journal physical chemistry – Russian, 1952)

3.6. Obertin A., Endo M., Koyama T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, J. Cryst. growth v. 32, 1976.– P. 335–349.

3.7. Howard G. T., US patent 4663230, Carbonfibrils, method for producing same and composition containg same, granted 1987–05–05.

3.8. (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2008-06/ru-nab061308.php) 15.06.2008 Γ.

3.9. (http://www.eurekalert.org/pub\_releases/2007-11/nsf-wsr110107.php) 21.11.2007 г.

3.10. (http://livescience.ru/content/view/769/228/) 10.07.2007 г.

3.11. (http://www.physorg.com/news98551391.html) 17.05.2007 г.

3.12. (http://livescience.ru/content/view/420/228/) 25.05.2006 г.

3.13. (http://livescience.ru/content/view/411/228/) 26.11.2005 г.

3.14. (http://livescience.ru/content/view/408/228/) 19.10.2005 г.

3.15. (http://livescience.ru/content/view/403/228/) 07.06.2005 г.

3.16. Поплавко Ю. М Основные направления современного материаловедения – К.: КПИ, 2004.

3.17. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства – М.: Российский научный центр «Курчатовский институт», 2004.

3.18. Springer Handbook of Nanotechnology Bhushan, Bharat – Columbus, Ohio: Nanotribology Laboratory for Information Storage and MEMS/NEMS, The Ohio State University, 2004.

3.19. Мастеров В. Ф. Физические свойства фуллеренов // Соровский образовательный журнал. – №1, 1997.

3.20. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. – М.: Техносфера, 2005. – 444 с.

3.21. Nanotoday, Volume 2, Issue 6, December 2007, Pages 12–21.

3.22. NanoWeek, 1–7 September 2008. – № 33.

3.23. Cornelius T. Handbook Techniques and Applications Design Methods; Fabrication Techniques; Manufacturing Methods; Sensors and Actuators; Medical Applications. Springer, 2007. – P.1350.

3.24. Poole C. P., Owens F. J. Introduction to Nanotechnology Wiley-Interscience, 2003. – P. 400.

3.25. Köhler M., Fritzsche W. Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, Willey–VCH, 2004.

3.26. Fennimore A. M. et al., Nature 424 (July 2003) 408 – 410.

3.27. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H // Diamond and Related Materials, 1994. – Vol.3. – P. 361–368.

3.28. Couderc P. and Catherine Y. Structural and physical properties of plasma grown amorphous hydrogenated carbon films // Thin Solid Films, 1987. – N.146. – P. 93–107.

3.29. Sato T., Furuno S., Iguchi S. Diamond-like carbon films prepared by pulsed-laser evaporation // Appl. Phys., 1988. – A 45. – N 4. – P. 355.

3.30. Chen H. Maffei N., Prince R. H. Deposition of diamond thin films by filament-assisted excimer laser ablation of graphite // Advances in New Diamond Science and Technology, 1994. – P. 117.

3.31. Klyui N. I., Romanyuk B. N., Litovchenko V. G., Shkarban B. N., Mitus V. A., Semenovich V. A., Dub S. N. Nitrogen-Doped DLC-Films: Correlation between Optical and Mechanical Properties // Journal of CVD, 1997. – Vol.5.–  $N_{2}$  4. – P. 310–315.

3.32. Harshavardahan K. Solomon, Yalamanchi R. S., Rao L. Kameswara Formation of crystalline diamond from diamond-like carbon films by pulsed laser irradiation // Appl. Phys. Lett. ,1989. – Vol. 55. –  $N_{2}$  4. – P. 351.

3.33. Leona C. Nistor, J. van Landuyt, V. G. Ralchenko Formation of diamond nanocrystals in laser-irradiated amorphous carbon films // Advances in New Diamond Science and Technology,1994. – P. 113.

3.34. Guseva M. B., Babaev V. G., Khvostov V. V. Deposition of thin highly dispersive diamond films by laser ablation // Relat. Mater, 1994. –  $N_{2}$  3. – P. 328.

3.35. Gontar A. G., Doroshenko A. A., Kutsay A. M., Khandozhko S. I Syntesis and optical properties of ( $\alpha$ -C: H) diamond-like films for anti-reflection coatings // Journal of Chemical Vapor Deposition, 1995. – Vol. 4. – P.15–21.

3.36. Варнин В. П. Активация СВЧ-разрядом газовой фазы при осаждении углеродных пленок // Материалы 4 Международного симпозиума "ТПЭ". – Москва–Улан-Удэ (Россия), 1993. – С. 139–141.

3.37. Belitsky G. M., Novikov N. V., Gontar A. G., Khandozhko S. I., Kutsay A. M., Gorokhov V. Y., Segal I. The surface morphology of the RF PCVD a-C:H films// Progeengins of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Diamond films and Related Materials. – Kharkov (Ukraine),1999. – P. 141–144.

3.38. Aisenberg S. and Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon // J. Appl. Phys.,1971. – Vol. 42. – № 7. – P. 2953.

3.39. Аверкин С. Н. Пленки алмазоподобного углерода, полученные с использованием СВЧ-газовой плазмы // Материалы 3 Международного со-

вещания. «Тонкие пленки в электронике». – Москва – Йошкар–Ола (Россия),1992. – Ч. 2. – С.140–142.

3.40. Sato Y. An Approach to the Mechanism of Diamond Growth from Vapor Phase // New Diamond,1990. – P. 4–9.

3.41. Matsumoto O. Advantage of Plasmas on Deposition of Diamond // New Diamond,1990. – P.10–14.

3.42. Sato S. Radical and Ion-molecule Reactions Which Might Take a Role in the Mechanism of the CVD-Diamond Formation // New Diamond,1990. – P. 15–20.

3.43. Semenovich V. A., Klyui N. I., Kostylyov V. P., Litovchenko V. G., Chernenko V.V. Compositionally modulated DLC films for improvement of solar cell efficiency and radiation stability // J. of CVD,1997. – Vol. 5. –  $N_{2}$  3. – P. 213–219.

3.44. Robertson J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H // Diamond and Related Materials,1994. – Vol. 3. – P. 361–368.

3.45. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмаза. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.

3.46. Бебешко Г. И., Еремин Е. Н. Влияние добавок водорода на скорость превращения метана в тлеющем разряде при низком давлении // ЖФХ,1974. – Т.XLVIII – № 1. – С. 89–91.

3.47. Dementjev V. P., Maslakov K. I. The development of the XARS and XPS methods for identification of the critical reaction steps responsible for diamond growth // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Diamond films and Related Materials. – Kharkov (Ukraine), 1999. – P. 119–123.

3.48. Weiler M., Robertson J., Sattel S., Veerasamy V. S., Yung K., Ehrhardt H. Formation of highly tetrahedral amorphous hydrogenated carbon, ta-C:H. // Diamond and Related Materials, 1995. –  $N_{2}$  4. – P. 268.

3.49. Гладышев И. В., Свитов В. И., Сигов А. С., Ткачев В. И., Шишкин В.И. Алмазоподобные углеродные пленки из высокоразряженной плазмы ЭЦР-СВЧ-разряда в парах углеводородов// Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Diamond films and Related Materials. – Kharkov (Ukraine),1999. – Р. 145–148.

3.50. Vandentop G. J., Kawasaki M., Nix R. M., Brown I. G., Salmeron M., Somorgai G. A. Formation of hydrogenated amorphous carbon films of controlled hardness from a methan plasma. // Physical Review B.,1990. – Vol. 41. –  $N_{2}$  5. – P. 213–219.

3.51. Romanko L. A., Gontar A. G., Khandozko S. I., Kutsay A. M., Gorokhov V. Y. Electrophysical properties of a-C:H films // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Diamond films and Related Materials. – Kharkov (Ukraine),1999. – P. 233–237.

3.52. Семикина Т. В., Шмырева А. Н., Семенович В. А., Кравченко А. Ф. Фотоэлектрические и электрофизические свойства гетероструктур крем-

ний – углеродная пленка. // Материалы 6 Международного симпозиума. Алмаз. Алмазные пленки. – Херсон (Украина),1995. – Т.2. – С. 174–175.

3.53. Semikina T. V., Shmyryeva A. N., Semenovich V. A. Capacitance-voltage photocharacteristics of a metal-carbon-silicon structure // Abstract Booklet. Third International Symposium on diamand films. – St. Peters-burg,1996. – P. 68.

3.54. Semikina T. V., Shmyrjeva A. N., Semenovich V. A. Photovaractor based on silicon diamond- like structure. // Solid state physics: fundamental and applications. International scool-conference for young scientists. – Katsyveli (Ukraine),1997. – P. 64–67.

3.55. Semikina T. V., Shmyryeva A. N., Semenovich V. A. Photocharacteristics of a metal – carbon – silicon structure // Journal Chemical Vapor Deposition, 1997. – Vol. 6. –  $N_{2}$  2. – P. 98–103.

3.56. Семикина Т. В., Шмырева А. Н. Исследование фотоемкостного эффекта в МДП-структурах с алмазоподобной изолирующей углеродной пленкой // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные исследования, 2001. – № 11. – С. 63–68.

3.57. Semikina T. V., Shmyryeva A. N. Optical and Protective Properties of Different Type Diamond and Diamond like Carbon Films // Semiconductor: physics, quantum electronics and optoelectronics, 2001. - Vol. 4. - N = 4 - P. 313-317.

3.58. Шмырева А. Н., Душейко М. Г., Семикина Т. В. Волоконнооптический датчик измерения кислотности среды (pH) // Электроника и связь, 1997. – Ч.1. – С. 17–18.

3.59. Шмырева А. Н., Семикина Т. В., Скуртул К. Д., Душейко М. Г. Биомедицинский датчик температуры // Электроника и свіязь, 1998. – № 4 – Ч.1. – С.100–103.

3.60. Семикина Т. В., Шмырева А. Н., Якименко Ю.И., Борисов А.В. Полупроводниковый датчик УФ- излучения на основе α-С/Si гетероперехода. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 1998. – Вып. 33. – С. 163–167.

3.61. Семенович В. А., Клюй Н. И., Дуб С. Н., Литовченко В. Г., Романюк Б.Н., Митус В. А. Улучшение механических свойств алмазоподобных пленок углерода путем имплантации ионов азота // Сверхтвердые материалы, 1996. – № 3. – С. 26–35.

3.62. Olcayting F., Pirker K., Schallauer R., Kohl F., Urban G., Jachimowicz A., Psohaska O., Fallman W. and Riedling K. Amorphous carbon films for sensor application // Materials Science Forum, 1989. – Vols. 52–53. – P. 671–688.

3.63. Semikina T.V., Shmyryeva A.N. Optical, antireflective and protective properties of diamond-like carbon films // Diamond and Related Materials. –  $2002. - N_{2} 11. - P. 1329-1331.$ 

3.64. Карпухина Т. А., Чередниченко А. Г., Буйнов Л. Л. Исследование дефектных центров и примесей в поликристаллических пленках алмаза методом ЭПР// Труды 1-го Международного семинара по алмазным пленкам.

Серия «Технология производства и оборудования». – Москва (Россия), 1991. – С. 40–50.

3.65. Yoshikawa M. Raman spectra of diamond like amorphous carbon films // Materials Science Forum, 1989. – Vol. 52&53. – P. 365–386.

3.66. Артамонов В. В., Валах М. Я., Васылык О. В., Клюй Н. И., Новиков Н. В., Семенович В. А., Шкарбан Б. Н. Особенности структуры азотосодержащих алмазоподобных углеродных пленок: исследование методом комбинационного рассеяния света // Сверхтвердые материалы, 1997. – № 6. – С. 8–16.

3.67. Семикина Т. В., Шмырева А. Н. Технология кремниевых структур, чувствительных к ультрафиолетовому излучению. // Тезисы докладов Второй Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния («Кремний – 2000). – Москва (Россия), 2000. – С. 305–307.

3.68. Beeman D., Silverman J., Lynds R., Anderson M.R. Modeling studies of amorphous carbon // Phys. Rev. B, 1984. – № 30. – P. 870.

3.69. Люковский Дж., Гейлинер Ф. // в кн.: Труды 6-й международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам /под. ред. Б.Т. Коломийца. – Л.: Наука, 1976. – 267 с.

3.70. Люковский Дж., Хейс Т. М. Аморфные полупроводники / под ред. М. Бродски. – М.: Мир, 1982. – 420 с.

3.71. Lespade P., Al-Jichi R., Dresselhaus M. S. Model for Raman scattering from incompletely grafitized carbons // Carbon, 1982. – № 20. – P. 427.

3.72. Semikina T. V., Shmyryeva A. N. Nitrogen influence on the properties of the a-C/Si heterojunction // Conference Proceedings. Second International Conference on advanced semiconductor devices and microsystems ASDAM'98. – Smolenice castle (Slovakia ), 1998. – P. 43 – 47.

3.73. Кравченко А. Ф., Семенович В. А., Семикина Т. В., Шмырева А. Н. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи с просветляющим покрытием из алмазоподобного углерода // Материалы 6 Между-народного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». – Москва – Киев – Херсон, 1995. – Т. 2 «Алмаз. Алмазные пленки». – С. 176–177.

3.73. Geim A. K., Novoselov K.S., "The rise of graphene," *Nature Mat.* 6, 183-191 (2007).

3.75. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., and Firsov A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, 306, 666-669 (2004).

3.76. Hwang E.H., Adam S., and Das Sarma S., "Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, 98, 186806 (2007).

3.77. Hass J., Feng R., Li T., Li X., Zong Z., De Heer W.A., First P.N., Conrad E.H., Jeffrey C.A., and Berger C., "Highly ordered graphene for two dimensional electronics," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 143106 (2006).

3.78. Banerjee B.C., Hirt T.J., and Walker P.L., "Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide," *Nature* 192, P. 450-451 (1961).

3.79. Somani P.R., Somani S.P., and Umeno M., "Planer nano-graphenes from camphor by CVD", *Chem. Phys. Lett.* 430, 56-59 (2006).

3.80. Stankovich S., Piner R.D., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon*, 44, 3342-3347 (2006).

3.81. Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M.J., and Avouris P., "Graphene Nano-Ribbon Electronics," P., *Cond. Mat.*, 0701599 (2007).

3.82. Han M.Y., Özyilmaz B., Zhang Y., Kim P., "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805 1-4 (2007).

3.83. Semikina T. V., Shmyryeva A. N. Solar cell with diamond like carbon films under condition on proton and electron actions // Proc. of the 17 th European Photovoltaic Solar Energy Conf. – Munich (Germany), 2001. – P. 1028.

3.84. Семикина Т. В., Шмырева А. Н. Исследование деградации фотоэлектрических преобразователей с алмазоподобными углеродными пленками при воздействии факторов космической радиации // сборник докладов 5-го Международного симпозиума "Алмазные пленки и пленки родственных материалов", Харьковская научная ассамблея. – Харьков (Украина), 2002. – С. 296–298.

3.85. Shmyryeva A. N. Radiation resistance of photovoltaic converters with the use of diamond-like carbon films // 21 th European Photovoltaic Solar Energy Conf. – Dresden (Germany), 2006. – P. 149.

3.86. Semikina T. V., Shmyryeva A. N., Semenovich V. A. Photodetectors with diamond-like-carbon films. // Book of ABSTRACTS. Internatinal Workshop on Advanced technologies of multicomponent solid films and structures and their application in photonics. – Uzgorod (Ukraine), 1996. – P. 82.

3.87. Semikina T. V., Shmyryeva A. N., Semenovich V. A. Heterojunction photodetectors with diamondlike carbon films. // Extend Abstracts of JVC-7. 7<sup>th</sup> Joint Vacuum Conference of Hungary, Austrian, Croatia and Slovenia, 1997. – P. 247–249.

3.88. Пат. № 31008А Украина, МПК<sup>5</sup> Н01L 51/30, 51/40 Фотоприймач ультрафіолетового випромінювання та спосіб його /Семікіна Т.В., Шмирєва О.М.- № 98073417; Заявл. 01.07.98; Опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7–2. – 5 с:1ил.

3.89. Шмырева А. Н., Семикина Т. В., Семенович В. А. Ультрафиолетовый преобразователь на основе гетероструктур с алмазоподобной пленкой // Труды Украинского Вакуумного общества, 1997. – Т. 3. – С.123–124.

3.90. Semikina T. V., Shmyryeva A. N. Ultraviolet sensor with diamond-like carbon films // Sensors springtime in Odessa. Workshop, 29–30 May, 1998. – C. 72–73.

# ЧАСТЬ 2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

#### Раздел 4. ФОТОНИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Фотонными кристаллами принято называть среды, у которых диэлектрическая проницаемость периодически меняется в пространстве с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света.

Для лучшего понимания последнего определения кратко рассмотрим явление дифракции Брэгга. Брэгговская дифракция – явление сильного рассеяния волн на периодической решётке рассеивателей при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай брэгговской дифракции возникает при рассеянии света на дифракционной решетке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, электронов, нейтронов и т. п. на кристаллической решетке. Интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, когда выполняется условие Вульфа – Брэгга:

$$kG = G^2/2,$$

где k – волновой вектор, G – вектор обратной решетки, т. е. при условии, что рассеянная волна совпадает по фазе с падающей. Для дифракционной решетки с периодом d (рис. 4.1) это условие можно переписать в виде:

$$2d\,\sin\theta=n\lambda\,,$$

где  $\theta$ - угол скольжения – дополнительный угол к углу падения,  $\lambda$  – длина волны, n (n = 1, 2...) – целое число, называемое порядком дифракции.



Рис. 4.1. Объяснение к выводу закона Брэгга

Фотонные кристаллы, благодаря периодическому изменению коэффициента преломления, позволяют получить разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов аналогично полупроводниковым материалам, в которых наблюдаются разрешенные и запрещенные зоны для энергий носителей заряда. Практически, это значит, что если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует запрещённой зоне данного фотонного кристалла, то он не может распространяться в фотонном кристалле и отражается обратно. И наоборот, если на фотонный кристалл падает фотон, обладающий энергией (длиной волны, частотой), которая соответствует разрешенной зоне данного фотонного кристалла, то он может распространяться в фотонном кристалле.

## 4.1. Классификация фотонных кристаллов

Фотонные кристаллы по характеру изменения коэффициента преломления можно разделить на три основных класса.

1. Одномерные кристаллы, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в одном пространственном направлении (рис. 4.2). На этом рисунке символом  $\Lambda$  обозначен период изменения коэффициента преломления,  $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления двух материалов (но в общем случае может присутствовать любое число материалов). Такие фотонные кристаллы состоят из параллельных друг другу слоев различных материалов с разными коэффициентами преломления и могут проявлять свои свойства в одном пространственном направлении, перпендикулярном слоям.



Рис. 4.2. Схематическое представление одномерного фотонного кристалла

2. Двухмерные кристаллы, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в двух пространственных направлениях (рис. 4.3). На этом рисунке фотонный кристалл создан прямоугольными областями с коэффициентом преломления  $n_1$ , которые находятся в среде с коэффициентом преломления  $n_2$ . При этом области с коэффициентом преломления  $n_1$  упорядочены в двухмерной кубической решетке. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в двух пространственных направлениях, и форма областей с коэффициентом преломления  $n_1$  не ограничивается

прямоугольниками, как на рисунке, а может быть любой (окружности, эллипсы, произвольная и т. д.). Кристаллическая решетка, в которой упорядочены эти области, также может быть другой, а не только кубической, как на приведенном рисунке.



Рис. 4.3. Схематическое представление двухмерного фотонного кристалла

3. Трехмерные кристаллы, в которых коэффициент преломления периодически изменяется в трех пространственных направлениях. Такие фотонные кристаллы могут проявлять свои свойства в трех пространственных направлениях, и можно их представить как массив объемных областей (сфер, кубов и т. д.), упорядоченных в трехмерной кристаллической решетке.

Как и электрические среды, в зависимости от ширины запрещенных и разрешенных зон, фотонные кристаллы можно разделить на проводники - способные проводить свет на большие расстояния с малыми потерями, диэлектрики - практически идеальные зеркала, полупроводники - вещества способные, например, выборочно отражать фотоны определенной длины волны и сверхпроводники, в которых благодаря коллективным явлениям фотоны способны распространяться практически на неограниченные расстояния.

Также различают резонансные и нерезонансные фотонные кристаллы. Резонансные фотонные кристаллы отличаются от нерезонансных тем, что в них используются материалы, у которых диэлектрическая проницаемость (или коэффициент преломления) как функция частоты имеет полюс на некоторой резонансной частоте [4.1, 4.2].

Любая неоднородность в фотонном кристалле (например, отсутствие одного или нескольких квадратов на рис. 4.3, их больший или меньший размер относительно квадратов оригинального фотонного кристалла и т. д.) называются дефектом фотонного кристалла.

В таких областях часто сосредотачивается электромагнитное поле, что используется в микрорезонаторах и волноводах, построенных на основе фотонных кристаллов.

## 4.2. Теория фотонных запрещенных зон

Как уже отмечалось выше, фотонные кристаллы позволяют получить разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам, в которых существуют разрешенные и запрещенные зоны для энергий носителей заряда.

В [4.3] появление запрещенных зон объясняется тем, при определенных условиях, интенсивности электрического поля стоячих волн фотонного кристалла с частотами, близкими к частоте запрещенной зоны, смещаются в разные области фотонного кристалла. Так, интенсивности поля низкочастотных волн концентрируются в областях с большим коэффициентом преломления, а интенсивности поля высокочастотных - в областях с меньшим коэффициентом преломления.

Если излучение с частотой запрещенной зоны было сгенерировано внутри такого фотонного кристалла, то оно не может распространяться в нем, если же такое излучение посылается извне, то оно просто отражается от фотонного кристалла.

Одномерные фотонные кристаллы позволяют получить запрещенные зоны и фильтрующие свойства для излучения, распространяющегося в одном направлении, перпендикулярном слоям материалов (рис. 4.2).

Двухмерные фотонные кристаллы могут иметь запрещенные зоны для излучения, распространяющегося как в одном, двух направлениях, так и во всех направлениях данного фотонного кристалла, которые лежат в плоскости (рис. 4.3).

Трехмерные фотонные кристаллы могут иметь запрещенные зоны как в одном, нескольких или всех направлениях. Запрещенные зоны существуют для всех направлений в фотонном кристалле при большой разнице коэффициентов преломления материалов, из которых состоит фотонный кристалл, определенных формах областей с разными коэффициентами преломления и определенной кристаллической симметрии.

Число запрещенных зон, их положение и ширина в спектре зависит как от геометрических параметров фотонного кристалла (размер областей с разным коэффициентом преломления, их форма, кристаллическая решетка, в которой они упорядочены), так и от коэффициентов преломления. Поэтому запрещенные зоны могут быть перестраиваемыми, например, вследствие применения нелинейных материалов с выраженным эффектом Керра, вследствие изменения размеров областей с разным коэффициентом преломления или же изменения коэффициентов преломления под воздействием внешних полей.

Рассмотрим зонные диаграммы фотонного кристалла, показанного на рис. 4.4. Этот двухмерный фотонный кристалл состоит из двух чередующихся в плоскости материалов – арсенида галлия GaAs (основной материал, коэффициент преломления *n*=3.53, области чёрного цвета на рисунке), и воздуха (которым наполнены цилиндрические отверстия, обозначены белым цветом, n=1). Отверстия имеют диаметр d и упорядочены в гексагональной кристаллической решётке с периодом (расстоянием между центрами соседних цилиндров).

В рассматриваемом фотонном кристалле отношение радиуса отверстий r = d/2 к периоду  $\Lambda$  равно  $r/\Lambda = 0.4$ .



Рис. 4.4. Распределение коэффициента преломления материала в рассматриваемом двухмерном фотонном кристалле

Рассмотрим зонные диаграммы для ТЕ (вектор электрического поля направлен параллельно осям цилиндров) и ТМ (вектор магнитного поля направлен параллельно осям цилиндров), показанные на рис. 4.5 и 4.6, которые были рассчитаны для данного фотонного кристалла при помощи программы МРВ. По оси Х отложены волновые векторы в фотонном кристалле, по оси Y отложена нормированная частота,  $f_n = \Lambda / \lambda$  ( $\lambda$  - длина волны в вакууме), соответствующая энергетическим состояниям. Сплошные кривые на этих рисунках представляют собой энергетические состояния в данном фотонном кристалле для ТЕ- и ТМ-поляризованных волн соответственно. Серые области показывают запрещённые зоны для фотонов в данном фотонном кристалле. Прерывистые линии – это так называемые световые линии (или световой конус) данного фотонного кристалла. Одна из основных областей применения данных фотонных кристаллов – оптические волноводы, и световая линия определяет область, внутри которой располагаются волноводные моды волноводов, построенных с помощью таких фотонных кристаллов, обладающие малыми потерями.

Другими словами, световая линия определяет зону интересующих нас энергетических состояний данного фотонного кристалла. Первое, на что стоит обратить внимание – данный фотонный кристалл имеет две запрещенные зоны для ТЕ-поляризованных волн и три широких запрещенных зоны для ТМ-поляризованных волн.

Второе - запрещенные зоны для TE- и TM-поляризованных волн, лежащие в области малых значений нормированной частоты  $f_n = \Lambda / \lambda = 0.3$ перекрываются, и значит, что данный фотонный кристалл обладает полной запрещенной зоной в области перекрытия запрещенных зон TE- и TM-волн не только во всех направлениях, но и для волн любой поляризации (TE или TM).

Из приведённых зависимостей мы можем определить геометрические параметры фотонного кристалла, первая запрещенная зона которого со значением нормированной частоты  $\Lambda/\lambda=0.3$ , приходится на длину волны  $\lambda = 980$ нм. Период фотонного кристалла равен  $\Lambda = 0.3\lambda = 294$  нм, радиус отверстий равен  $r = 0.4\Lambda = 117.6$  нм.

Рис. 4.7 и 4.8 показывают спектры коэффициента отражения фотонного кристалла с параметрами, определенными выше для ТЕ- и ТМ-волн соответственно.



Рис. 4.5. Зонная диаграмма для энергий фотонов (ТЕ-поляризация)



Рис. 4.6. Зонная диаграмма для энергий фотонов (ТМ-поляризация)



Рис. 4.7. Спектр отражения рассматриваемого фотонного кристалла (*ТЕ-поляризация*)

Спектры были рассчитаны при помощи программы Translight, при этом предполагалось, что данный фотонный кристалл состоит из 8 пар слоев отверстий, и излучение распространяется в направлении Г–К.



Рис. 4.8. Спектр отражения рассматриваемого фотонного кристалла (*ТМ-поляризация*)

Из приведённых зависимостей мы можем видеть наиболее известное свойство фотонных кристаллов – электромагнитные волны с собственными частотами, соответствующими запрещенным зонам фотонного кристалла (рис. 4.5 и 4.6.), которые характеризуются показателем отражения, близким к единице, и подвергаются практически полному отражению от данного фотонного кристалла. Электромагнитные волны с частотами вне запрещенных зон данного фотонного кристалла характеризуются меньшими показателями отражения от фотонного кристалла и полностью или частично проходят через него.

## 4.3. Способы изготовления фотонных кристаллов

В настоящее время на основе фотонных кристаллов (ФК) разработано большое число устройств: микрополосковые линии, фильтры, мультиплексоры, световоды. Это могут быть как отдельные устройства, так и несколько устройств, объединенных в одну нанофотонную интегральную микросхему (НФ ИМС).

При проектировании таких устройств интенсивно решаются физические задачи, и лишь небольшое внимание уделяется решению конструкторско-технологических задач. Поэтому на современном этапе, наряду с отдельными ФК, освоено лишь экспериментальное изготовление НФ ИМС и световодов.

Поскольку размеры одного элемента НФ ИМС должны соответствовать современным требованиям, то при формировании фотонных запрещенных зон необходимо учесть возникновение небольших погрешностей.
Они могут привести к значительным изменениям запрещенного для распространения волны диапазона частот, могут повлиять на направление фотонного потока, что сделает устройство неработоспособным.

Отсюда следуют высокие требования к изготовлению устройств на основе ФК, в частности, необходимость правильного выбора технологии и методики производства. Анализу этих методов и посвящен данный раздел.

Сначала необходимо подготовить плату для травления. Двойную гетероструктуру InP/In<sub>0,53</sub>Ga<sub>0,47</sub>As/InP выращивают на InP-подложке, используя рост из газовой фазы на основе металлоорганических соединений. Затем осаждают SiO<sub>2</sub> и покрывают поверхность слоем полиметилметакрилата (ПММА). Поперечное сечение платы после осаждения и нанесения покрытия показано на рис. 4.9, *а*.

После этого на пленке ПММА формируется рисунок с использованием электронно-лучевой литографии (рис. 4.9,  $\delta$ ). Затем образец подвергают двум различным процессам сухого травления. Первое травление передает рисунок от ПММА на слой SiO<sub>2</sub>, второе травление передает его полупроводниковым пленкам (рис. 9, *в*, *г*). Остатки SiO<sub>2</sub> после травления удаляют жидкостным травлением с использованием плавиковой кислоты (рис. 4.9,  $\delta$ ).



Рис. 4.9. Процесс изготовления двумерных ΦК на полупроводниковых подложках:
 *a* – размещение слоя SiO<sub>2</sub> и ПММА; *б* – электроннолучевая литография;
 *b* – реактивное ионное травление; *c* – химическое травление с помощью ионного луча;
 *d* – оксидное жидкостное травление; *e* – размещение на стеклянную пластину;
 *ж* – жидкостное травление; *з* – травление InAsGa

Далее образец переворачивают и устанавливают на стеклянную пластину. Материал подложки InP и слой InGaAs удаляют двумя последовательными процессами жидкостного травления, как показано на рис. 4.9 *е*– *з*. Условно эту технологию можно разделить на три основных этапа: нанесение пленок (эпитаксию), нанесение рисунка (литографию) и травление.

На первом этапе определяется состав материалов ФК, на втором – его структура, на третьем удаляют пленки, которые находятся под резистом. Каждый из этих этапов может повлиять на возникновение погрешностей в ФК, а именно, когда:

1) слои резиста могут быть нанесены неравномерно;

2) рисунок, полученный вследствие литографии, может иметь неровности;

3) после травления остатки материала могут создать структуру, искажающую направление прохождения световой волны.

Необходимо учесть разрешающую способность литографии, время производства одного ФК-устройства и возможность изготовления одновременно нескольких устройств.

Основными методами эпитаксии для изготовления ФК являются молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) и рост из газовой фазы с использованием металлорганических соединений (РГФ МОС).

В *первом методе* тонкие монокристаллические слои формируют на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Пучки генерируются в специальных эффузионных камерах, работающих в области температур до 1400°С. В них происходит испарение требуемых материалов-реагентов.

Молекулы и атомы выходят из камер через маленькие отверстия в сверхвысокий вакуум, движутся без столкновений. Высокая температура подложки способствует передвижению молекул или атомов по поверхности. В результате они занимают строго определенные положения, что необходимо для формирования высококачественных периодических структур с запрещенными зонами.

К достоинствам МПЭ следует отнести первое – возможность формирования резких границ между слоями в многослойных структурах – в любой момент можно прервать поступление материала и начать подачу другого. Второе существенное преимущество – возможность контролировать процесс нанесения пленок, анализировать состав и структуру слоев и корректировать ошибки.

Существенным недостатком метода является низкая скорость роста, что делает невозможным применение его в крупносерийном и массовом производстве.

**Во втором** методе, РГФ МОС, первоначально материалы (гидриды, металлорганические соединения «металл - углеродные» или «металл - кислород - углеродные») поступают из специальных источников в небольшие смесительные камеры.

Поскольку формирующиеся структуры могут быть многослойными и формируются они в едином цикле, то таких источников требуется несколько. Объемы смесительных камер должны быть минимальными, поскольку для формирования резких границ между слоями необходимо быстро менять состав газовой смеси.

Из камеры газовая смесь поступает в реакционную (или проточную) камеру, где под воздействием температуры и водорода, который используется в качестве газоносителя смеси, происходят реакции разложения (пиролиза) металлоорганики. Образовавшиеся металлы реагируют на нагретой подложке с гидридами, образуя требуемые вещества. Химическая реакция для формирования пленки GaAs имеет вид:

650°C

## $(CH_3)_3Ga+AsH \longrightarrow GaAs \downarrow +3CH_4$

Главное достоинство метода – возможность получения структур с большой площадью; это создает условия для массового производства. Метод позволяет также формировать сверхрешетки с толщиной отдельных слоев до 1,5 нм.

Недостаток метода – сложность контроля загрязнения материалов пленок углеродом. Кроме того, необходимо принимать меры безопасности при работе с гидридами.

Фотолитография – традиционная технология, применяемая для производства ФК. На рис. 4.10 представлены виды фотолитографии.



Рис. 4.10. Виды фотолитографии

В настоящее время вакуумная ультрафиолетовая литография – наиболее перспективный метод для изготовления ФК наноразмеров, поскольку размер элемента в 65 нм – не предел.

Кроме того, она начала применяться в производстве микропроцессоров для персональных компьютеров фирмой Intel, что повлечет за собой дальнейшее ее развитие и, как следствие, удешевление установок. Основной принцип работы таков: лазерный луч передается от плазменного источника через зеркало на маску, от которой передает изображение рисунка топологии ФК на систему зеркал проекционной оптики – в ней рисунок многократно уменьшается. Затем изображение достигает тонкой полупроводниковой пленки (рис.4. 11).



Рис. 4.11. Установка для вакуумной ультрафиолетовой литографии: 1- полупроводниковая пленка; 2 - зеркала; 3 - шаблон; 4 - конденсатор; 5 - плазма

Заметный недостаток этого метода – сложность изготовления самих установок, что связано с тонкостью производства проектирующей системы зеркал. Особые требования предъявляются к маскам – они не должны содержать дефекты.

И, наконец, необходимы системы контроля, поддерживающие вакуум достаточно высокой степени.

Для изготовления ФК часто используется молекулярная технология, основанная на самосборках и применении сканирующих зондов или микроскопов. Сначала кремниевую подложку пассивируют водородом в растворе плавиковой кислоты. Затем формируют органосилановую пленку мономолекулярной толщины – таким образом, чтобы один конец молекул закреплялся на подложке, а другой образовывал новую поверхность. Эту пленку обрабатывают методом сканирующих зондов или при помощи атомного силового микроскопа.

В дальнейшем на полученный рисунок закрепляют частицы палладия, высушивают, затем закрепляют частицы никеля. Металлизированная пленка служит шаблоном для дальнейшего травления.

Рассмотрим детальнее обработку пленок методом литографии сканирующими зондами. Основные принципы этого метода сходны с ЭЛЛ. В качестве резиста используется ПММА. Рисунок экспонируется потоком низкоэнергетических электронов, идущих из точечного зонда (низкоэнергетические электроны не дают рассеяния на подложке и не генерируют вторичных электронов). Во время прохождения зонда расстояние между ним и подложкой остается постоянным, не изменяется также и поток электронов. Кроме того, зонды используют для механического формирования структур в пленке резиста или для удаления материала царапанием. После экспонирования резиста с применением зонда необходимо последующее проявление и травление.

Поскольку процесс нанесения рисунка с применением одного зонда достаточно медленный, то применяют специальные головки, в которых объединены несколько зондов. Для приемлемой скорости нанесения рисунка количество зондов в одной головке должно составлять  $10^4 - 10^6$ , причем необходимо задавать положение каждого из них относительно подложки.

Иногда вместо зондов применяют атомный силовой микроскоп, который позволяет перемещать отдельные атомы, т. е. избежать погрешностей при создании наноструктур, поскольку рисунок ФК формируется на атомарном уровне.

Для трехмерных ФК разработаны следующие три основные методики [4.4].

**Первый подход** состоит в послойном производстве, при котором отдельные двухмерные ФК получают при помощи обычных технологий литографии и травления, а потом их соединяют таким образом, чтобы получить необходимую трехмерную структуру.

**Второй подход** предполагает применение метода коллоидальной самосборки, при котором маленькие диэлектрические сферы, расположенные в жидкости, благодаря поверхностным силам присоединяются к плотноупакованному гранецентрированному кристаллу. Эти кристаллы могут быть заполнены веществом с высоким коэффициентом преломления. Вне такого вещества первоначальные сферы растворяются, чтобы сформировать кристаллы, подобные опалам, с полной фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ).

*Третий подход* состоит в применении голографической литографии, которая является развитием иммерсионной. Благодаря интерференции четырех лазерных лучей на светочувствительном полимере получается необходимый рисунок.

Первый метод невозможно использовать для наноразмерных ФК, поскольку погрешность при объединении нескольких слоев с размерами элементов рисунка составляет приблизительно 100 нм. Второй и третий методы широко применяются при изготовлении трехмерных ФК. Их преимущество состоит в возможности получения конечного результата за небольшой промежуток времени.

В качестве альтернативного метода широкое развитие получила стереолитография. Это единственный метод, позволяющий проектировать и изготавливать трехмерные ФК-структуры в едином цикле. Сначала модель проектируют на компьютере. Затем данные о модели передают на лазерную установку, которая будет формировать само устройство.



Рис. 4.12. Алгоритм стереолитогафического синтеза модели

При компьютерном проектировании в модель вводят специальные переборки, которые призваны предотвращать расслаивание модели в сложных участках, стабилизировать выступы, острые края, отделять заготовки от платформы, на которой будет находиться заготовка во время синтеза. Благодаря переборкам можно также синтезировать сложные модели по частям. Алгоритм синтеза модели изображен на рис. 4.12

Заготовку (фоточувствительный полимер) погружают в специальную ванну с неполимеризированной жидкостью. Ультрафиолетовый лазер вычерчивает первое сечение. В том месте, где лазерный луч поглотился полимером, происходит отверждение (радикальная поляризация) материала. После этого заготовку опускают, рельеф ее поверхности заполняется не полимеризированной жидкостью.

Нивелирующее устройство удаляет излишки жидкого полимера, и лазерный луч вычерчивает новый слой. После того, как модель будет полностью сформирована, ее поднимают над уровнем жидкости, излишки жидкости стекают. Затем модель помещается в печь для дополнительного отверждения полимера (температура 100°С). Во время процесса может измениться объем жидкости - из-за усадки полимера, поэтому уровень жидкости корректируется.

К основным недостаткам метода следует отнести высокую токсичность полимера и средств для чистки ванны, длительность постобработки (16 и более часов), высокую стоимость материала, установок и обслуживания установок. К недостаткам можно отнести также необходимость переборок, которые после синтеза модели нужно удалять механическим способом.

# 4.4. Функциональные устройства на основе фотонных кристаллов

С фотонными кристаллами связывают будущее современной электроники. В данный момент идет интенсивное изучение свойств фотонных кристаллов, разработка теоретических методов их исследования, разработка и исследование различных устройств с фотонными кристаллами, практическая реализация теоретически предсказанных эффектов в фотонных кристаллах.

Примеры трехмерных фотонных кристаллов приведены на рис. 4.13. Предполагается, что:

– лазеры с фотонными кристаллами позволят получить малосигнальную лазерную генерацию, так называемые низкопороговые и безпороговые лазеры;

– волноводы, основанные на фотонных кристаллах, могут быть очень компактны и обладать малыми потерями;

 с помощью фотонных кристаллов можно будет создавать среды с отрицательным коэффициентом преломления, что даст возможность фокусировать свет в точку размерами меньше длины волны («суперлинзы»);

 – фотонные кристаллы обладают существенными дисперсионными свойствами (их свойства зависят от длины волны проходящего через них излучения), это даст возможность создать суперпризмы;

 новый класс дисплеев, в которых манипуляция цветом пикселей осуществляется при помощи фотонных кристаллов, частично или полностью заменит существующие дисплеи;

 – благодаря упорядоченному характеру явления удержания фотонов
 в фотонном кристалле на основе этих сред возможно построение оптических запоминающих устройств и логических устройств;

 фотонные сверхпроводники проявляют свои сверхпроводящие свойства при определенных температурах и могут быть использованы в качестве полностью оптических датчиков температуры; способны работать с большими частотами и совмещаются с фотонными изоляторами и полупроводниками.



Рис. 4.13. Примеры трехмерных фотонных кристаллов

#### Фотонные кристаллы и оптическое волокно на их основе.

Фотонно-кристаллические волокна (ФКВ) - это волокна, оболочка которых представляет двухмерный фотонный кристалл. Волокно в поперечном сечении обладает периодической структурой, состоящей из плотной сердцевины, окруженной множеством периодически расположенных микроскопических каналов (капилляров).

Эти каналы, расположенные по всей длине волокна, локально уменьшают показатель преломления вокруг сердцевины и таким образом эффективно заменяют оболочку нормального волокна. Также как и в объ-

емных фотонных кристаллах с трехмерной периодической структурой, период и характерный размер элементов структуры волокна должны быть близки или даже намного меньше длин волн видимого и инфракрасного излучения. Поэтому часто ко всему классу таких волокон используют термин «микроструктурированные волокна», а для их изготовления используют современные микро- и нанотехнологии [4.5, 4,6].

По физическому механизму удержания света в сердцевине оптические волокна можно разделить на два больших класса.

**Первый класс** образуют ФКВ со сплошной световедущей жилой. Такие волокна представляют собой сердцевину из кварцевого стекла в оболочке из фотонного кристалла (кварцевое стекло с воздушными полостями – каналами), имеющей более низкий средний коэффициент преломления по отношению к жиле. Поэтому волноводные свойства таких световодов обеспечиваются одновременно двумя эффектами: полного внутреннего отражения, как в обычных световодах, и зонными свойствами фотонного кристалла.

Наличие оболочки в виде фотонного кристалла существенно отличает дырчатые волокна от обычных волоконных световодов, в которых удержание света в сердцевине происходит благодаря полному внутреннему отражению от оболочки с периодически изменяющимся показателем преломления. Количество направляемых мод в сплошной световедущей жиле такого волокна определяется только величиной отношения диаметра и воздушных каналов к расстоянию между их осями A. При этом, для случая d/A = 0,2, такие дырчатые световоды являются одномодовыми во всем спектральном диапазоне прозрачности кварца.

В таких волокнах в широком спектральном диапазоне (более 2-х октав) распространяются только моды низшего (нулевого) порядка, а все высшие моды уходят в оболочку и затухают. Такой эффект был назван модифицированным эффектом полного внутреннего отражения, когда зонная структура фотонного кристалла проявляется только косвенным образом, а волноведущие свойства его для мод нулевого порядка определяются эффектом полного внутреннего отражения [4.7].

В этой ситуации необязательной является строгая периодичность расположения полых каналов в оболочке, поскольку определяющим фактором является величина ее среднего коэффициента преломления. Наличие полостей в оболочке позволяет более чем на порядок увеличить разность показателей преломления световедущей жилы и оболочки по сравнению со стандартным волокном. Этим в основном и определяются принципиально новые свойства ФКВ, отличающие их от обычных волоконных световодов.

Помимо отмеченной выше возможности создания одномодовых ФКВ для очень широкого спектрального диапазона, необычными являются их дисперсионные свойства, которые зависят от размеров воздушных каналов и их взаимного расположения. Эти волокна могут иметь аномальную диспер-

сию в значительно более коротковолновой области спектра, чем обычные световоды, вплоть до длин волн  $\lambda = 0.8$  мкм [4.7].

При этом абсолютная величина дисперсии в таких волокнах может на порядок превышать значения дисперсии в стандартных одномодовых волокнах и достигать 10<sup>3</sup> пс/(нм-км), а зависимость дисперсии от длины волны в широком спектральном диапазоне может быть очень слабой.

Одинаково изменяя все геометрические размеры структуры ФКВ (при условии сохранения соотношения между ними), можно получить в волокне одномодовый режим распространения как с малой, так и большой эффективной площадью поперечного сечения моды. Это позволяет создавать волокна с диаметром световедущей жилы, многократно превышающим или, наоборот, уменьшенным по сравнению с диаметром световедущей жилы стандартного одномодового волокна, при этом в нем будет сохраняться одномодовый режим распространения света.

Это очень важно для практического применения. Большой размер световедущей жилы позволяет снизить влияние нелинейных эффектов на форму распространяющихся по волокну импульсов света и, наоборот, при малых размерах моды роль нелинейных эффектов заметно увеличивается по сравнению со стандартными световодами.

*Второй класс* образуют волокна с фотонной запрещенной зоной в заданном диапазоне длин волн оптического излучения. В этом случае свет может распространяться по сердцевине волокна с показателем преломления меньшим, чем средний показатель преломления оболочки.

Таким образом, возможно распространение света даже в полой сердцевине, что позволяет на несколько порядков увеличить мощность вводимого в них излучения и уменьшить потери и нелинейные эффекты.

Также появляется возможность сдвигать длину волны нулевой дисперсии в видимую область спектра, обеспечивая условия для солитонных режимов распространения видимого света. В обычных волоконных световодах это практически недостижимо.



Рис. 4.14. Поперечное сечение дырчатого волокна со сплошной световедущей жилой в центре (слева) и дырчатого волокна с полой световедущей жилой (справа)

Среди ФКВ можно выделить отдельный класс волокон, обладающих высокой нелинейностью. Если увеличивать размер воздушных трубок, то контраст показателей преломления сердцевины и оболочки быстро возрастает. Это позволяет уменьшать размер сердцевины, тем самым увеличивая концентрацию мощности светового излучения и, следовательно, нелинейные свойства волокна. В частности, можно уменьшить эффективную площадь моды до величины 1 мкм<sup>2</sup> на длине волны 1 550 мкм.

Когда диаметр воздушных трубок увеличивается и почти равен расстоянию между ними, свойства ФКВ подобны свойствам кварцевого волокна вообще без оболочки. Из-за высокого контраста показателей преломления поле световой волны проникает за пределы сердцевины на расстояние, меньшее диаметра воздушной трубки. Поэтому влияние структуры волокна вне первого кольца воздушных трубок оказывается незначительным и, следовательно, в ФКВ, содержащих всего одно кольцо воздушных трубок, окружающих сердцевину (рис. 4.15), можно получить сочетание сильной нелинейности и малой дисперсии в нужном диапазоне длин волн.



Рис. 4.15. Структура ФКВ с сильной нелинейностью характеризуются большим размером отверстий, тонкими кварцевыми перегород-ками и малым диаметром сердцевины.

ФКВ с малой площадью сердцевины и большими отверстиями позволяют получить нелинейные эффекты в волокнах с малой протяженностью. Эффективный параметр ү, характеризующий нелинейность достигает величины порядка 60 (Вт·км)<sup>-1</sup>, что в 60 раз больше, чем в стандартном волокне. Кроме того, высокий контраст показателей преломления обеспечивает необычно большое значение волноводной дисперсии, которая может быть использована для компенсации материальной дисперсии кварца [4.7].

Это позволяет сместить длину волны нулевой дисперсии в любую точку спектра, в частности, в область видимого света. Такие ФКВ, длина волны нулевой дисперсии которых лежит в видимой области спектра, широко используются для генерации спектрального суперконтинуума [4.9].

Значения потерь при распространении света в ФКВ приближаются к потерям, имеющим место в стандартных одномодовых волокнах. Так, уже созданы волокна со сплошной световедущей жилой из чистого кварца, имеющие потери 0,58 дБ/км на длине волны  $\lambda = 1,55$  мкм, что приближается к

значению потерь в стандартном одномодовом волокне, составляющему 0,2 дБ/км.

Эти потери включают в себя три составляющих:

1. Потери вследствие рэлеевского рассеяния света в световедущей жиле (рэлеевское рассеяние - рассеяние света без изменения длины волны, называемое также упругим рассеянием) на частицах, неоднородностях или других объектах, когда частота рассеиваемого света существенно меньше собственной частоты рассеивающего объекта или системы. Эквивалентная формулировка - рассеяние света на объектах, размеры которых меньше его длины волны.). Оказалось, что коэффициент рэлеевского рассеяния в световедущей жиле ФКВ более чем в два раза превышает коэффициент рэлеевского рассеяния чистого кварца. Причина этого, по-видимому, заключается в наличии случайных неоднородных напряжений, возникающих на границе световедущей жилы в процессе вытяжки волокна. Поэтому величина потерь на рэлеевское рассеяние в данном волокне оказалась в два раза выше величины аналогичных потерь в стандартном одномодовом волокне и составила 0,18 дБ/км.

2. Потери, вызванные разбросом геометрических параметров самих воздушных каналов: флуктуациями их диаметра и нерегулярностью расположения. Очевидно, эти потери присущи только данному типу волокна. Величина их составляет 0,27 дБ/км.

3. Потери, вызванные примесным поглощением ионами металлов и гидроксильной группы, такие же, что и в стандартных одномодовых световодах. Их величина составляет 0,13 дБ/км.

Таким образом, волокна с фотонно-кристаллической оболочкой представляют собой новый тип оптических волноводов, чьи уникальные свойства представляют особенный интерес в контексте возможности решения насущных проблем современной оптики, лазерной физики, фотоники и телекоммуникаций [4.10 – 4.12].

Сформулируем основные преимущества фотонно-кристаллических волокон:

- одномодовый режим для всех длин волн излучения;

– широкий диапазон изменения площади пятна основной моды - до сотен мкм<sup>2</sup>;

– постоянное значение коэффициента дисперсии (дисперсионный наклон равен 0,002 пс  $\cdot$  нм<sup>-1</sup>  $\cdot$  км<sup>-1</sup> для длин волн 1.3–1.5 мкм);

– высокие значения коэффициента дисперсии (2000 пс · нм<sup>-1</sup> ·км<sup>-1</sup> для специально разработанных структур);

– аномальная и нулевая дисперсия для длин волн меньше 1,3 мкм (видимый спектр);

– высокая нелинейность специальных волокон для генерации гармоник и суперконтинуума;

 точно управляемые поляризация, дисперсия групповой скорости, спектр пропускания и двулучепреломление;

- контролируемая локализация поля в воздушных отверстиях.

В ФКВ с малыми размерами соответствующей жилы снижаются пороги всех нелинейных эффектов, что представляет большой интерес для создания эффективных рамановских лазеров и усилителей, генераторов континуума и оптических переключателей. Очень привлекательной является идея создания генератора суперконтинуума - источника белого света с очень высокой энергетической яркостью. Такие источники могут применяться в волоконно-оптических системах со спектральным уплотнением, а также в спектроскопии и метрологии.

#### Волоконные световоды с брэгговскими решетками.

Волоконная брэгговская решетка представляет собой участок волоконного световода (как правило, одномодового), в сердцевине которого наведена периодическая структура показателя преломления с периодом Л, имеющая определенное пространственное распределение, схематически показанное на рис. 4.16.



Рис. 4.16. Схематическое изображение волоконной брэгговской решетки

Как правило, решетка формируется в фоточувствительной сердцевине световода 1, в то время как показатель преломления кварцевой оболочки 2 остается неизменным. Такая структура обладает уникальными спектральными характеристиками, которые и определяют ее широкое применение в различных устройствах волоконной оптики.

Наиболее важным свойством волоконных брэгговских решеток является узкополосное отражение оптического излучения, относительная спектральная ширина которого может составлять 10<sup>6</sup> и меньше.

Преимущества волоконных фотоиндуцированных решеток в сравнении с альтернативными технологиями (например, интерференционные зеркала, объемные дифракционные решетки и фотонно-кристаллические волокна) очевидны: широкое разнообразие получаемых спектральных и дисперсионных характеристик, многие из которых могут быть реализованы только на основе волоконных брэгговских решеток; относительная простота изготовления и ряд других. Волоконные брэгтовские решетки связывают основную моду световода с той же модой, распространяющейся в противоположном направлении. Это означает, что на определенной длине волны распространяющееся по световоду излучение отражается от решетки полностью или частично. Свойства этого отражения зависят от параметров решетки. Для однородной решетки



Рис. 4.17. Спектр отражения R(сплошная кривая) и групповая задержка t (штриховая кривая) однородных брэгговских решеток

длины L коэффициент отражения R на резонансной длине волны  $\lambda_{BG}$  выражается как

$$R = th^2(kL) ,$$

где  $k = \pi \Delta n_{mod} h / \lambda_{BG}$  – коэффициент связи ( $\Delta n_{mod}$  – амплитуда синусоидальной модуляции показателя преломления; h – часть мощности основной моды, которая распространяется по сердцевине световода).

Спектральная ширина резонанса одномодовой решетки на полувысоте может быть выражена следующим приближенным соотношением:

$$\Delta \lambda_{\scriptscriptstyle FWHM}^{\scriptscriptstyle BG} \approx 2 \lambda_{\scriptscriptstyle BG} \alpha \sqrt{\left(\frac{\eta_{\scriptscriptstyle BG} \Delta n_{\scriptscriptstyle \rm mod}}{2 n_{\scriptscriptstyle ef}}\right)^2 + \left(\frac{\Lambda}{L}\right)^2} \,,$$

где  $\alpha$  – параметр порядка единицы для глубоких решеток (с коэффициентом отражения *R*, близким к единице) и порядка 0,5 для решеток небольшой глубины.

Как видно из формулы, спектральная ширина зависит не только от длины решетки и ее периода, но также и от амплитуды модуляции показателя преломления  $\Delta n_{mod}$ .

На рис. 4.17. представлены спектральные зависимости коэффициента отражения R и групповой задержки t, рассчитанные для однородных ВБР длинной 5мм. Спектральные характеристики, приведенные на рисунках 4.17, a и b, соответствуют решеткам с амплитудой модуляции наведенного ПП и 7.5·10<sup>4</sup> соответственно (на вставках – схематический профиль показателя преломления, наведенного в решетках). Несмотря на одинаковую длину решеток, их спектральная ширина различна и составляет 0,18 нм 0,64 нм соответственно.

## 4.5. Применение фотонных кристаллов в интегральной оптике

Фотонные кристаллы (ФК) служат основой нового поколения компактных элементов и устройств интегральной оптики и волоконнооптических линий связи. Среди этих элементов и устройств – миниатюрные расщепители, волноводы с остроугольным изгибом, с различной амплитудой модуляции наведенного ПП, переключатели, поверхностно излучающие лазеры с вертикальной полостью, светодиоды с резонансной полостью, фильтры, волоконные световоды [4.11- 4.21].

Трехмерные ФК открывают возможность полного управления фотонными модами и, следовательно, конструирования лазеров и светодиодов с предельной эффективностью. ФК обеспечивают важное для технических приложений удержание излучения по всем направлениям с малыми потерями.

За счет фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) обеспечивается отражение волны, альтернативное обычному полному внутреннему отражению (ПВО). На рис. 4.20 приведены конструкции резонаторных полостей и волноводов в зависимости от размерности ФК.



Рис. 4.20. Конструкции резонаторных полостей и волноводов на основе ФК: *a* – лазерный микродиск; *δ* – резонаторная полость лазера с вертикальным излучением;
в – двухмерный ФК; *г* – трехмерный ФК; *д* – диэлектрический волновод; *е* – волновод с локализацией света в горизонтальной плоскости за счет ФК; *ж* – волновод с локализацией света в горизонтальной и вертикальной плоскости за счет ФК

Для характеристики конструкций с учетом используемых эффектов отражения по каждой из трех осей введем буквенную классификацию: Т – локализация за счет ПВО, Р – локализация за счет ФЗЗ, Е – распространение света.

Лазерный микродиск (рис. 4.20, a) в горизонтальной плоскости обладает высокодобротной модой "шепчущей галереи" за счет многократного ПВО. Поскольку свет локализован благодаря этому эффекту вдоль каждой из осей, обозначим конструкцию через ТЗ. Над и под полостью лазера с вертикальным излучением (рис. 4.20,  $\delta$ ) размешены две стопы, образованные четвертьволновыми слоями. Периодические структуры образуют одномерный ФК, локализирующий свет в вертикальном направлении. В двух других направлениях свет локализован за счет ПВО. Таким образом, конструкция имеет обозначение Р1Т2.

В конструкции (рис. 4.20, *в*) локализация в горизонтальной плоскости обусловлена ФЗЗ двухмерного ФК, вертикальная локализация за счет ПВО, конструкция имеет обозначение Р2Т1. Конструкция (рис. 4.20, *г*) соответствует трехмерному ФК с локализацией света во всех трех направлениях за счет ФЗЗ. Обычный диэлектрический волновод (рис. 4.20, *д*) имеет обозначение Е1Т2. Волновод с локализацией в горизонтальной плоскости за счет ФЗЗ и в вертикальной за счет ПВО (рис. 4.20, *е*) – Е1Р1Т1. Волновод с локализацией света в двух направлениях за счет ФЗЗ (рис. 4.20, *ж*) – Е1Р2.



Рис. 4.21. Конструкции элементов интегрально-оптических устройств на основе ФК: *а* – микрорезонатор; *б* – волновод с остроугольным изгибом; *в* – проходной фильтр; *г* – фильтр соединитель-разделитель

Рис. 4.21 иллюстрирует формирование конструкции трехмерного (3D) микрорезонатора на основе одномерного микрорезонатора, предназначенного для усиления излучения в вертикальном направлении, и двухмерного горизонтального ФК для подавления горизонтальных или близких к горизонтальным мод. Добротность микрорезонаторов на основе ФК достигает величин 1000.

Привлекательность использования ФК в интегральной оптике объясняется следующими обстоятельствами:

1) высокая функциональная плотность, обусловленная тем, что ФК позволяют реализовать оптические функции в пределах размеров порядка длины волны без потерь (т. к. колебания связаны только с затухающими модами);

2) возможность изготовления в едином литографическом цикле конструктивно разнообразных структур для большого числа функций;

3) новые функции, обусловленные особенностями ФК (такими как дифракция, положительная рефракция со значительным замедлением, отрицательная рефракция).

Оптические фильтры и мультиплексоры по длине волны – базовые компоненты современных оптических коммуникационных систем с мультиплексированием по длине волны. Построение этих компонентов на основе ФК позволяет существенно уменьшить их габариты.

Для оптических фильтров применим аналог простого решения, известного из теории линий передачи, – резонатор, связанный с волноводом [4.19]. Фильтр образован введением полости по одну из сторон волновода на основе ФК, выполненного из кремниевых стержней квадратного сечения в воздухе (врезка на рис. 4.22, *a*). На рис. 4.22 приведены характеристики модуля коэффициента пропускания такого фильтра соответственно с сильной и средней связью резонатора и волновода, рассчитанные методом конечных разностей во временной области. Для уменьшения связи между резонатором и волноводом добавлен один слой.



Рис. 4.22. Характеристики пропускания и конструкции фильтров на основе резонатора, связанного с волноводом: *а* – сильная связь резонатора и волновода; *б* – средняя связь резонатора и волновода

Спектральные свойства такого сверхузкополосного гребенчатого фильтра определяются формой сечения стержней, образующих полость. Фильтр образован кремниевыми стержнями в воздухе с постоянной решетки, равной 600 нм. В *первом* варианте все стержни имеют квадратное сечение с длиной стороны, равной 150 нм, во *втором* – полость образована стержнями круглого сечения.

## Оптические линии задержки (ЛЗ).

Это базовые элементы полностью оптических компьютеров будущего. Для демультиплексирования и оптических вычислительных систем необходимы компактные ЛЗ, предназначенные для задержки ультракоротких импульсов. Существенное замедление света в ФК служит физической основой ЛЗ. Однако значительная дисперсия на краях ФЗЗ приведет к существенным искажениям ультракоротких импульсов. Этот недостаток преодолевается при использовании обусловленной связанными дефектами полосы пропускания с квазиплоской характеристикой пропускания.

Конструкция (рис. 4.23) основана на фотонно-кристаллическом кремниевом полосковом волноводе, выполненном на диоксиде кремния. ФК образован отверстиями в волноводе, дефекты - увеличенным расстоянием между группами отверстий. Характеристика пропускания зависит от трех параметров – общего числа дефектов (N), числа отверстий между двумя соседними дефектами (n), числа отверстий на краях (m). Время задержки пропорционально N. Значение п определяет коэффициент связи и, соответственно, полосу пропускания, m - плоскостность характеристики.



Рис. 4.23. Оптическая ЛЗ на основе ФК: *а* – конструкция ЛЗ; *б* – геометрия отверстий и неоднородностей ФК

Таким образом, фотонные кристаллы предоставляют принципиально новые возможности управления световыми потоками благодаря наличию полной фотонной запрещенной зоны в плотности электромагнитных состояний в заданной области частот. Такие возможности экспериментально продемонстрированы для микроволновой области, частично в инфракрасном и видимом диапазонах спектра.

Трудности в создании фотонных кристаллов несоизмеримо возрастают по мере увеличения частоты фотонной запрещенной зоны, однако можно надеяться, что значительные усилия, прилагаемые в этом направлении, делают решение проблемы вопросом времени.

# Литература к разделу 4

4.1. Ивченко Е. Л., Поддубный А. Н. Резонансные трехмерные фотонные кристаллы. Физика твердого тела. – Т. 48, вып. 3., 2006. – С. 540–547.

4.2. Photonic Crystals: Periodic Surprises in Electromagnetism

4.3. Joannopoulos J. D., Meade R.D., Winn J. N. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, Princeton Univ. Press, 1995.– P.40.

4.4. Johnson S.G., Joannopoulos J.D. Introduction to photonic crystals: Bloch theorem, band diagrams and gaps // MIT. – 2003.

4.5. Ермаков О.Н. Прикладная оптоэлектроника. – М.: Техносфера, 2005.

4.6. Розенштерн Э. Оптоэлектроника. – М.: Техносфера, 2005.

4.7. Люковский Дж., Хейс Т.М. Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродски. – М.: Мир, 1982. – 420 с.

4.8. Аморфные и поликристаллические полупроводники: Пер. с нем./ В. Хейванг, У. Биркхольд, Р. Айнцингер и др.: Под. ред. В. Хейванга. – М.: Мир, 1987. – 160 с.

4.9. Аморфные полупроводники и приборы на их основе: Пер. с англ. / Под ред. Й. Хамакавы. – М.: Металлургия, 1986. – 376 с.

4.10. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера. - 2005. – 446 с.

4.11. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. –М.: Техносфера, 2005. – 588 с.

4.12. Драгунов Б. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. –Москва, Логос, 2006.

4.13. Щука А. А. Наноэлектроника. – М., Физматкнига, 2007.

4.14. А. Попов. Полупроводниковые материалы за наноэлектроника. — Унивеситетско издателство, София, 2007.

4.15. Н. Велчев. Наноэлектроника. – Унивеситетско издателство. – София, 2008.

4.16. Младенов Г. М. Электронные и ионные технологии. – София, 2009.

4.17. Високов Г., Недков И. Сущность и приложение на наноматериалите и нанотехнологии. – Списание на БАН, кн. 6, 2008.– С. 22–34,.

4.18. Агринская Н. В. Молекулярная электроника: учеб. пособие. – СПб.: СПбГПУ. – 2004. – 110 с.

4.19. Printed Organic and Molecular Electronics /ed.by D.Gamota et al.// – Boston: Kluwer Academic, 2003. – 720 p.

4.20. Groser K et al. Nanoelectronics and Nanosystems. – Berlin Springer-Verlag, 2004. – 281 p.

4.21. Поплавко Ю. М Основные направления современного материаловедения – К.: КПИ, 2004.

# Раздел 5. СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ

Для создания интерфейса между окружающей средой и электронной техникой необходима система средств, оснащенных сенсорами (первичными преобразователями или датчиками), которые воспринимают информацию о состоянии всех тел и физических полей. Развиваясь, человечество все больше стремится понять и освоить природные механизмы, тысячелетиями функционирующие в биологических организмах, в том числе и человеческом.

Иногда результатом таких попыток становится создание электронной техники, имитирующей работу органов чувств человека или животных.

К физическим, химическим и биологическим сенсорам предъявляют разнообразные и часто взаимоисключающие требования:

- высокая чувствительность;

- большой динамический диапазон входной величины;

 простой вид функциональной зависимости между входным сигналом и выходным (предпочтительно – линейный);

- отсутствие дрейфов и старения;
- высокое быстродействие;
- отсутствие гистерезиса;
- высокая надежность и большой срок службы;
- малые габаритные размеры и масса;
- легкость изготовления;

– низкая стоимость.

Учитывая огромное разнообразие сенсоров и направленность книги, рассмотрим примеры сенсоров, которые изготавливаются с применением нанотехнологических методов.

*Наносенсоры* – это чувствительные элементы, действие которых основано на наномасштабных эффектах. Сегодня наносенсоры находят широкое применение в контроле над состоянием сложных систем, бытовой технике и в биомедицине.

Рассмотрим, как с помощью наноэлектромеханических систем (НЭМС) построить нанорецептор, который смог бы отделять молекулы только одного типа. Классический нанорецептор, названный *Молекулярным Сортирующим Ротором* (далее МСР), предложен Эриком Дрекслером. Каждый ротор имеет «гнезда» по окружности, конфигурированные под определенные молекулы (рис. 5.1).

Находясь в окружении молекул, «гнезда» селективно захватывают только заданные молекулы и удерживают их до тех пор, пока молекула не окажется внутри устройства. От «гнезда» ее отсоединяет стержень, расположенный внутри ротора. Такие роторы могут быть спроектированы из 10<sup>5</sup>

атомов и иметь размеры порядка (7х14х14 нм) при массе  $2x10^{-21}$  кг. Они могут сортировать молекулы, состоящие из 20 и менее атомов, со скоростью  $10^6$  молекул/с при энергозатратах в  $10^{-22}$  Дж на 1 молекулу. МСР позволяет создавать давление в 30 000 атмосфер, потребляя  $10^{-19}$  Дж.



Рис. 5.1. Молекулярный сортирующий ротор

Роторы полностью обратимы и поэтому могут быть использованы как для нагнетания, так и для выгрузки молекул газов, воды и глюкозы. Каждый ротор имеет 12 «гнезд» для присоединения молекул, расположенных по длине окружности ротора. МСР позволят нагнетать в резервуары химически чистые вещества, в которых не будет ни одной чужеродной молекулы. Присоединительные «гнезда» роторов имеют специфическую структуру и будут производиться путем конструирования их (атом за атомом) по примеру строения активных центров некоторых ферментов.

Так, фермент гексокиназа имеет присоединительные «гнезда» для глюкозы. Для большинства «присоединительных гнезд» молекул, вытянутых в длину и имеющих линейную структуру, можно использовать углеродные нанотрубки (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Нанотрубка в качестве «гнезда»

Рецептор по сигналу с компьютера, автоматически принимает форму искомой молекулы (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Сортирующие рецепторы Фрайтаса

# Тактильные сенсоры.

Тактильные сенсоры, чувствующие прикосновение к своей поверхности, используются в различной клавиатуре, счетчиках объектов, системах управления технологическими процессами, бытовой технике. Они позволяют получать информацию о силе, действующей на площадку, месте ее приложения в одно- или двумерном пространстве, геометрических и физических характеристиках объекта, что необходимо знать и учитывать в различных манипуляторах, робототехнике.

Сложные сенсоры позволяют определять ряд характеристик тела, приведенного в касание. Большое распространение получили устройства для считывания рисунка папиллярных линий и узоров с подушечек пальцев (идентификация личности в криминалистике, ключ или пароль для получения доступа, предотвращение террористических актов и др.). Различные методы нанотехнологии позволяют изготавливать мембранные сенсоры микронных и субмикронных размеров. В результате локального деформирования гибкого приповерхностного слоя меняется электрическое сопротивление или емкость соответствующей ячейки. Координаты места контакта определяют с помощью двумерных матричных датчиков. На основе матричных тактильных сенсоров созданы системы для регистрации и распознавания отпечатков пальцев. Мембранные емкостные сенсоры формируются методами планарной технологии на поверхности кремниевого чипа с микросхемой для первичной обработки сигналов. Под каждым пикселем расположено 158 полевых транзисторов. Встроенный контроллер и программируемая память обеспечивают первичную обработку поступающей информации.

Основные параметры такой системы:

– число пикселей в матрице	20584 (124x166);
– размеры пикселя	81,6 х 81,6 мкм;
– размеры сенсорной матрицы	10,1х13,5 мм;
– время оцифровывания изображения	2 мс;
– время идентификации изображения	100 мс;
<ul> <li>потребляемая мощность</li> </ul>	190 мкВт.

## Проект «Умная пыль».

В 1998 году американские ученые из военного агентства DARPA выдвинули концепцию «умной пыли» (smart dust). Суть ее заключается в том, чтобы разбрасывать с самолетов над зоной боевых действий тысячи крошечных сенсоров-радиопередатчиков, которые незаметно для противника станут отслеживать все его перемещения и действия. Предполагалось также, что простые по отдельности сенсоры будут самоорганизовываться в сложную, наделенную искусственным интеллектом сеть, которая сможет производить фильтрацию и первичную обработку собранных данных.

Одной из самых плодотворных разработок в этом направлении стал совместный проект Калифорнийского университета в Беркли и корпорации Intel, в рамках которого созданы умные сенсоры «Motes» (в переводе с англ. – «пылинки»). Это миниатюрные чувствительные приборы размером с таблетку аспирина способны автономно работать в любых условиях и с помощью радиоволн объединяться в локальные сети для передачи собранной информации центральному компьютеру.

Исследователи изготовили несколько сотен экспериментальных «умных пылинок». Все «пылинки» снабжены сенсорами и радиопередатчиками, передающими сигнал по цепочке от одного робота к другому. Поскольку объем памяти «пылинки» составляет лишь несколько килобайт, то для их совместной работы разработали специфическую «крошечную» операционную систему TinyOS, оперирующую файлами размером порядка 200 байт, и соответствующую систему баз данных TinyDB, проводящую внутрисетевую обработку данных. Стоит отметить, что при этом они отличаются достаточно длительным сроком службы – их источников питания хватает на несколько лет. Секрет такой долговременной работы "пылинок" заключается в том, что они включаются лишь на короткое время: делают замеры, передают сигнал – и снова выключаются.

Первые испытания «умной пыли» проводились в марте 2001 года на военной базе в Калифорнии. Тогда с самолета было сброшено шесть «умных пылинок». Попадав на землю, они тут же объединились в беспроводную сеть и приступили к измерению напряженности магнитного поля вокруг себя. При проезде машины они рассчитали ее скорость и определили направление движения, сообщая эти данные переносному компьютеру, находящемуся в ближайшем лагере.

Благодаря таким качествам, как беспроводность, автономность, миниатюрность, множественность, надежность и относительно низкая стоимость, «умная пыль» уже стремительно находит применение в повседневной человеческой жизни. Помимо военных и полицейских приложений, самоорганизующиеся сенсорные сети могут использоваться и в мирных целях - от наблюдения за окружающей средой, до присмотра за пожилыми людьми.

Так, например, биолог университета Калифорнии в Беркли Тодд Доусон развернул в местном ботаническом саду сеть из 80 миниатюрных приборов производства корпорации Intel и получил первую в мире трехмерную картину изменений микроклимата в вечнозеленом лесу. Аналогичный, но более масштабный проект по исследованию экосистем осуществляет сейчас университет Калифорнии в лесном заповеднике около города Palm Springs.

Другие исследователи испытывают «motes» в качестве средства для моделирования последствий землетрясений, мониторинга движения транспорта в военных зонах, использования воды в сельскохозяйственных угодьях, получения информации о состоянии зданий, дорог, загрязнении водоемов - этот перечень можно продолжать до бесконечности.

Помимо позитивных применений, «умная пыль» может играть роль и незаметного подслушивающего устройства, что дает ее обладателям большие возможности для вторжения в личную жизнь граждан. А по мере ее распространения вероятность злоупотреблений полученной информацией может только расти.

Но, поскольку остановить научно-технический прогресс еще не удавалось, это, по-видимому, должно привести к совершенствованию законов с учетом появившихся новых технических возможностей покушения на неприкосновенность личности.

#### 5.1. Сенсоры на основе оптических волноводов с фотонно-кристаллической структурой

Сенсор на основе оптических волноводов – датчик физических величин, в конструкции которого в качестве чувствительного элемента и передающей оптическое излучение среды используется оптический волновод. Чувствительный элемент сенсора преобразует определенное физическое воздействие в изменение свойств прошедшего, отраженного или рассеянного излучения.

По принципу действия волноводные сенсоры можно разделить на группы в соответствии с тем, какой параметр оптической волны измеряется для получения информации о физическом воздействии: интенсивность, фаза, состояние поляризации, спектральный или модовый состав излучения.

В настоящее время волоконные световоды с одномерной или двумерной фотонно-кристаллической структурой рассматриваются как один из наиболее перспективных чувствительных элементов волоконно-оптических датчиков физических величин. К числу их основных преимуществ можно отнести защищенность от воздействия электромагнитных полей, высокую чувствительность, надежность, воспроизводимость и широкий динамический диапазон измерений; возможность спектрального и пространственного мультиплексирования чувствительных элементов, расположенных в одном или в нескольких световодах, значительное расстояние до места проведения измерений, малое время отклика на изменение измеряемой величины, высокую коррозионную и радиационную стойкость, малые габариты и массу.

Резонансная длина волны брегговских решеток  $\lambda_{BG}$  зависит от температуры световода и от приложенных к нему механических растягивающих или сжимающих напряжений. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lambda_{BG} = 2n\Lambda \left( \left(1 - \left(\frac{n^2}{2}\right) \left[ p_{11} - \nu \left( p_{11} + p_{12} \right) \right] \varepsilon + \left[ a + \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \right] \Delta T \right), \quad (5.1)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры;  $\varepsilon$  – приложенное механическое напряжение;  $p_{ij}$  – коэффициенты упруго-оптического тензора; v – коэффициент Пуассона; a – коэффициент теплового расширения кварцевого стекла; n – эффективный показатель преломления основной моды. Это соотношение дает типичные значения  $\lambda_{BG}$  в зависимости от температуры ~ 0,01нм/К и относительного удлинения световода ~  $10^{3} \Delta L / L$ , нм.

Это обстоятельство лежит в основе использования волоконных брэгговских решеток (ВБР) в качестве чувствительных элементов датчиков физических величин. Предложено большое число способов измерения смещения  $\lambda_{BG}$ . Наиболее прямым из них является измерение спектра пропускания/отражения решетки с помощью широкополосного источника излучения и спектроанализатора либо с помощью узкополосного перестраиваемого лазера и фотоприемника. Такой способ является нечувствительным к оптическим потерям, которые могут возникать в оптическом тракте при проведении измерений, и обеспечивает высокую точность измерений  $\lambda_{BG}$ . Вместе с тем такая схема регистрации использует достаточно дорогостоящее оборудование и имеет ограниченное быстродействие.

Более высокое быстродействие обеспечивают схемы измерений, в которых спектральное смещение решетки преобразуется в изменение интенсивности оптического сигнала, попадающего на фотоприемник. Это может быть реализовано, например, при использовании дополнительного спектрального фильтра с наклонной характеристикой пропускания. Таким фильтром, в частности, может служить другая волоконная брэгговская решетка. Наклон спектральной зависимости фильтра задает динамический диапазон и чувствительность волоконного датчика.

Указанные схемы позволяют измерить физическую величину в месте нахождения ВБР, вместе с тем часто возникают задачи измерения пространственного распределения этой величины. Для этого разработаны схемы, позволяющие мультиплексировать чувствительные элементы, в том числе расположенные в одном световоде. К числу таких схем следует отнести:

– спектральное мультиплексирование каналов, при котором чувствительные элементы разнесены на различные длины волн;

 использование оптических переключателей, подключающих тот или иной чувствительный элемент к системе измерения;

 пространственно-временное мультиплексирование, при котором отклик от каждой из решеток регистрируется в различные моменты времени;

– комбинированные схемы, включающие в себя несколько принципов мультиплексирования каналов, перечисленных выше.

Перечисленные схемы измерения  $\lambda_{BG}$ , как правило, обеспечивают точность измерения температуры  $\pm 0,1^{\circ}$ С и относительного удлинения –  $10^{-6}$ .



Рис. 5.4. Квазираспределенная система измерения температуры и деформации объектов

В качестве примера рассмотрим квазираспределенную систему измерения температуры и деформации объектов, разработанную в Центре волоконной оптики ИОФ РАН под руководством академика Е. М. Дианова (рис. 5.4).

Широкополосный сигнал от полупроводникового источника света 3 с помощью волоконно-оптического расщепителя 2 поступает в волоконную измерительную линию 1. Отраженный решетками сигнал через тот же расщепитель поступает на оптический анализатор спектра 4. Персональный компьютер 5 через требуемые промежутки времени считывает спектр и обрабатывает его с помощью специальной программы.

Система построена на основе спектрального мультиплексирования отдельных каналов, каждый из которых представляет собой спектр отражения однородной волоконной брэгговской решетки длиной 5мм. Максимум отражения от решетки зависит от температуры и деформации световода. По смещению резонансных длин волн решеток с использованием специально разработанного программного обеспечения восстанавливается температура и деформация объекта.

Система содержит 12 решеток, что позволяет измерять температуру и деформацию в шести пространственно разнесенных точках объекта. Спектр отражения приведен на рис. 5.5.



Рис. 5.5. Спектр отражения серии волоконных брэгговских решеток в системе измерения температуры и деформации

## 5.2. Сенсоры на основе углеродных нанотрубок

*Углеродные нанотрубки (УНТ) для измерения силы.* Физики из Корнельского университета использовали углеродные нанотрубки для создания нанометрового электромеханического резонатора, способного изме-

рять предельно малые силы. Сенсор состоит из одной нанотрубки, подвешенной между двумя электродами из золота (рис. 5.6).



Рис. 5.6. Снимок устройства, выполненный с помощью электронного микроскопа (вверху), и его схема (внизу)

Масштабная полоска справа составляет 300 нм. Металлические электроды выделены желтым цветом, а поверхность оксида кремния – серым. Границы канавки, шириной 1,2-1,5 мкм и глубиной 500 нм, отмечены пунктиром. Видно, как над канавкой натянута нанотрубка.

Наноэлектромеханические системы могут использоваться в самых разных областях, включая измерение сверхмалых масс и сил. В подобных устройствах механический элемент двигается под действием силы, а высокочувствительный детектор регистрирует его перемещение.

Углеродные нанотрубки являются идеальными кандидатами для создания таких устройств, так как они способны выдерживать большие растягивающие усилия. Кроме того, нанотрубка может работать как транзистор и измерять свое собственное смещение. Благодаря этому, она способна одновременно быть и в роли механического элемента, и в роли чувствительного детектора.

В такой конструкции натяжение нанотрубки создавалось с помощью напряжения, прикладываемого к затвору (рис.5.6). Это влияло на характер колебаний нанотрубки, которые фиксировались по изменению ее проводимости. Ученые показали, что могли варьировать и измерять резонанс нанотрубки в широком диапазоне частот – от 3 до 200 МГц – просто путем изменения напряжения на затворе. Таким образом, система способна измерять смещения вплоть до 0.5 нм и силы, которые в 10 раз меньше достигнутых на сегодня значений.

#### Сенсор для измерения концентрации водорода в растворах рН.

ВАХ углеродной нанотрубки обладает чувствительностью к величине pH раствора [5.1], омывающего нанотрубку. Это открывает возможность создания сверхминиатюрного сенсора для определения основной электрохимической характеристики водных растворов.



Рис. 5.7. Схема сенсора – a; структура пленки из многослойных УНТ –  $\delta$ 

Схема прибора представлена на рис. 5.7, *а*. На кремниевую подложку площадью 1,5х1,5 мм<sup>2</sup> и толщиной 450 мкм нанесен изолирующий слой диоксида кремния толщиной 150 нм. Подготовленный литорафическим методом участок поверхности подложки площадью 1х1 мм<sup>2</sup> покрывали частицами кобальта - катализатора размером 8 нм, на которых методом химического осаждения паров выращивали пленку многослойных УНТ.



Рис. 5.8. Вольт-амперные характеристики пленки многослойных УНТ, измеренные для различных величин рН раствора, нанесенного на пленку

По завершении процедуры роста УНТ измеряли ВАХ пленки с использованием конфигурации, показанной на рис. 5.8. При этом на поверхность пленки наносили каплю водного раствора, величина рН которого изменялась от 4 до 10.

Результаты измерений, представленные на рис. 5.8, демонстрируют заметную чувствительность ВАХ образца к величине pH раствора. Рост pH раствора сопровождается увеличением проводимости образца, которая находится по наклону ВАХ. В качестве физического механизма, определяющего наблюдаемую зависимость проводимости от pH, авторы выдвигают предположение, согласно которому адсорбция гидроксильных групп нанотрубками создает акцепторный уровень на их поверхности и увеличивает проводимость УНТ.

## Газовый сенсор на основе углеродных нанотрубок.

Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, а также рекордная величина удельной поверхности, способствующая такой сорбции, делают углеродные нанотрубки перспективной основой для создания сверхминиатюрных сенсоров, определяющих содержание газовых примесей в атмосфере.

Известно множество попыток создания сенсора на основе единичной УНТ. Принцип работы таких сенсоров основан на изменении вольтамперных характеристик нанотрубки в результате сорбции газовых молекул определенного сорта на ее поверхности. Однако изготовление такого устройства в коммерческом масштабе наталкивается на трудности, связанные с обеспечением хорошего контакта нанотрубки с измерительным устройством, а также со значительным разбросом электрических параметров индивидуальных УНТ.

В этой связи более привлекательными с практической точки зрения представляются устройства, содержащие большое количество нанотрубок. Такие устройства при сохранении миниатюрных размеров существенно проще в изготовлении и обладают более стабильными рабочими характеристиками.

Интересный механизм действия одного из подобных устройств был продемонстрирован недавно группой сотрудников Исследовательского Центра Тулузы (Франция), которые обнаружили существенную зависимость характера пропускания микроволнового излучения материала, содержащего двухслойные нанотрубки, от содержания примесей в атмосфере [5.2].

Образцы двухслойных нанотрубок диаметром около 2 нм и длиной порядка 10 мкм, отличающиеся повышенной чистотой и высокой воспроизводимостью электрических, магнитных и оптических характеристик, были получены в результате термического разложения метана над катализатором на основе CoMo–MgO. Нанотрубки в виде порошка вводили в полость копланарного волновода (CPW), изготовленного из кремния и укрепленного на тонкой диэлектрической мембране (рис. 5.9).



Рис. 5.9. Схема сенсорного устройства на основе массива двухслойных нанотрубок

Материал мембраны характеризуется диэлектрической постоянной, близкой к единице, и высоким коэффициентом пропускания для микроволнового излучения в диапазоне частот 1-110 ГГц. С целью исследования сенсорных характеристик устройство выдерживали в течение 15 часов при давлении азота 5 атмосфер.

Результаты измерений коэффициента пропускания микроволнового излучения, а также фазового сдвига волны в указанном спектральном диапазоне указывают на существенные изменения этих параметров в результате сорбции газа.

Так, для излучения частотой 60 ГГц изменение коэффициента пропускания составляет 2 дБ, а для фазового сдвига это изменение составляет 25 градусов. Время восстановления исходных характеристик прибора составляет несколько часов при комнатной температуре. Это время, однако, может быть многократно сокращено в результате прогрева прибора.

Новый тип наносенсора для определения маркера астмы – оксида азота использует изменение проводимости углеродных нанотрубок. Все атомы одностенных углеродных нанотрубок расположены на поверхности, что повышает чувствительность их электронной структуры к изменениям окружающей среды. Измеряя проводимость цепи таких нанотрубок в полевом транзисторе, можно обнаружить присутствие биомаркера астмы – оксида азота (NO). На рис. 5.10 показано схематичное изображение покрытого полимером (PEI) полевого транзистора.



Рис. 5.10. Схематичное изображение полевого транзистора, покрытого полимером (полиэтиленимином)

Оксид азота, содержащийся в выдыхаемом воздухе больного астмой, проходит через окислитель  $CrO_3$  и превращается в  $NO_2$ . Далее  $NO_2$  попадает на поверхность полевого транзистора. Покрыв транзистор полиэтиленимином (PEI), исследователям удалось значительно повысить чувствительность сенсора. Более того, благодаря газовому фильтру, измерения можно проводить даже в присутствии посторонних компонентов, таких как  $O_2$  и  $CO_2$  [5.3].

Сегодняшние технологии исследования концентрации NO у больных астмой требуют дорогостоящего оборудования, что вынуждает пациентов совершать регулярные поездки в больницу. Предлагаемый сенсор позволит создать недорогое, портативное устройство многоразового использования, которым можно будет воспользоваться в любое время. Это позволит больным астмой производить диагностику в домашних условиях и на высоком уровне.

#### Гибкие водородные сенсоры.

Исследователи из Argonne National Laboratory (US) изготовили первые [5.4] гибкие водородные сенсоры на основе одностенных углеродных нанотрубок, имеющих частицы палладия на концах (рис. 5.11).

Помимо способности гнуться, эти сенсоры во многом превосходят твердотельные аналоги. Они обладают отличными сенсорными свойствами, быстрым откликом и малым временем восстановления. Кроме того, обычные сенсоры, изготавливаемые из пленок высокочистого палладия, стоят дороже. Использование пластиковой основы, в свою очередь, позволяет снизить вес и повысить механическую прочность устройства. Одностенные УНТ высокого качества были выращены на подложке Si/SiO<sub>2</sub> методом CVD при 900°C. Потом при 150°C нанотрубки были перенесены на пластик, и на них были осаждены частицы палладия.



Рис. 5.11. *а* – внешний вид сенсора; *б* – АСМ-изображение наночастиц палладия, осажденных на массив УНТ

При реакции наночастиц палладия и водорода образуется гидрид, что приводит к изменению электрического сопротивления сенсора (рис. 5.12). Например, при 0,05% содержании водорода в воздухе сопротивление меняется на 75%. Сенсор не теряет своих свойств и не разрушается даже после 2000 сгибаний. Такие сенсоры (их также называют «чувствительная кожа») могут применяться во многих областях, в особенности, где требуются гибкость, прочность, легкость при достаточно небольшой стоимости, например, в портативной электронике или транспортных средствах, движимых водородными элементами.

#### Сенсор для определения концентрации вирусов.

Создан биосенсор, способный определять присутствие аденовирусов в среде [5.5]. Аденовирусы вызывают острые инфекционные заболевания органов дыхания, глаз и лимфатических узлов, реже кишечника. На поверхности вируса имеются белковые нити с утолщениями на конце (кнобдоменами), которые используются для заражения клетки (рис. 5.13) – кноб-домен избирательно связывается с особым клеточным рецептором человека (CAR) и затем проникает в клетку (рис. 5.14). Это специфичное взаимодействие между CAR и кноб-доменами легло в основу биосенсора.



Рис. 5.12. Характеристики сенсора: *a* – изменение сопротивления при экспозиции в чистом воздухе и содержащем 500 ppm водорода; *б* – отклик сенсора при различном содержании водорода; *в* – зависимость чувствительности и времени отклика от концентрации водорода

Рецепторы CAR были пришиты к поверхности окисленных нанотрубок при помощи диимидной связи. После такой процедуры CAR сохраняет способность взаимодействовать с аденовирусным белком. Установлено, что зависимость силы тока от напряжения на затворе полевого транзистора на основе нанотрубок, ковалентно связанных с CAR, определяется тем, произошло ли связывание между CAR и кноб-доменом аденовируса или нет.

В качестве негативного контроля был использован белок YieF, который не взаимодействует с CAR – добавление YieF не изменяет свойства такого полевого транзистора.

Данный биосенсор пригоден не только для определения кноб-домена оболочки аденовирусов, но и для обнаружения целых аденовирусов, а также всех прочих CAR-связывающих вирусов. Метод эффективен, обладает высокой чувствительностью и позволяет определять наличие аденовирусов в режиме реального времени.

В дальнейшем исследователи планируют создать биосенсор из одной нанотрубки, работающей по тому же принципу. Более того, так как в настоящее время аденовирусы являются первейшими кандидатами на роль векторов для генной терапии, авторы работы надеются применить свой биосенсор и в этой области.



Рис. 5.13. Строение аденовируса и взаимодействие кноб-домена и рецептора CAR
# Биосенсор на нанотрубках для детектирования в крови клеток рака груди.

Недавно было обнаружено, что наноразмерные электронные приборы могут быть использованные для выявления взаимодействия многообразных белков с соответствующими антителами, поскольку при этом изменяются электрические свойства материалов, которые лежат в основе этих приборов.

Было установлено, что приборы «нанотрубка – антитело» могут обнаружить все раковые клетки [5.6]. Была разработана матрица из полевых транзисторов, объединенных с GF1R и Her2 антителами, которая продемонстрировала очень чувствительное и селективное считывание живого, невредимого MCF7 и BT474 человеческих клеток рака молочной железы в крови. Пучок нанотрубчатых приборов, которые были объединены с GF1R и Her2 антителами, показали 60% уменьшения удельной проводимости при взаимодействии с BT474 клетками ли рака молочной железы MCF7.



Рис. 5.14. Одностенная углеродная нанотрубка на Si/SiO<sub>2</sub> подложке (AFM ) – *a*; та же самая нанотрубка после того, как к ней был пришит CAR-рецептор и добавлен Knob-белок (AFM) – *б* 



Рис. 5.15. Схематическое изображение сенсора для выявления клеток рака молочной железы

Полагают, что свободная энергия изменяется в результате взаимодействия белка с антителом, и возникает давление вдоль поверхности нанотрубки, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Поскольку изменение энергии после закрепления антитела, напряжение (давление) на нанотрубку и изменение удельной проводимости имеет определенное значение для каждого взаимодействия антитела и антигену, то эти свойства могли бы использоваться в качестве отпечаток пальца для молекулярного считывания разных раковых клеток.

Кроме того, с помощью оптической микроскопии было обнаружено, что даже присоединение одной молекулы белка к нанотрубке приводит к изменению проводимости. Таким образом, можно утверждать об изобретении наноразмерного онкометра с единственным чувствительным элементом диаметром, в 1000 раз меньше, чем раковая клетка, которая функционирует в капле свежей крови (рис. 5.15).

Данная схема иллюстрирует конструкцию, функционирование антител и одну опухолевую клетку размером 8-12 мкм, прикрепленную к элементу антитело – нанотрубка. Контакт нанотрубки порядка 1 мкм в поперечном сечении, шунтируемый единичной углеродной нанотрубкой 10-20 нм толщиной.



Рис. 5.16. Схема взаимодействия сенсора с разными веществами – *a* и спектры фотолюминесценции до и после реакции с мелфаланом – *б*, перекисью водорода – *c*, атомарными кислородом – *d* 



Рис. 5.17. Схема сенсора – *a*, фотолюминесценции отдельной УНТ – *б* (шкала 10 мкм), ступенчатое изменение интенсивности фотолюминесценции – *в* и деление величины скачка – *г* 

# Биосенсор для детектирования перекиси водорода на основе соединения углеродной нанотрубки и ДНК.

Наноразмерные сенсорные приборы на основе одностеночных углеродных нанотрубок (ВНТ) обладают очень большой чувствительностью. Адсорбция даже одной молекулы детектируемого вещества приводит к изменению электронной структуры трубки, что, в свою очередь, отражается на спектрах люминесценции.

Если объединить УНТ с молекулой ДНК, то можно получить уникальный биологический сенсор, который способен работать даже внутри живой клетки. Именно таким приборам посвящена работа, в которой исследован прототип сенсора на основе УНТ, связанных с молекулами ДНК. При действии на систему алкирующего агента мелфалана наблюдался сдвиг пиков люминесценции в красную область (рис. 5.16,  $\delta$ ). Адсорбция УНТ молекул перекиси водорода приводила к снижению интенсивности люминесценции (рис. 5.16, *c*). Взаимодействие молекул ДНК с кислородом и гидроксильными радикалами также влияет на ее химическую структуру и приводит к изменению спектров фотолюминесценции (рис. 5.16 *e*,*d*).

Кроме того, для случая взаимодействия УНТ с перекисью водорода ученые сообщили о возможности выявления одиночных молекул. Ступенчатое изменение фотолюминесценции УНТ связана с адсорбцией и десорбцией отдельных молекул перекиси водорода (рис. 5.17).

#### Фотодетектор.

Зрение всегда было одной из величайших загадок природы, а глаза до сих пор остаются непревзойденными наукой природными детекторами. Японские ученые из Национального Института Передовой Индустриальной Науки и Технологий (AIST) смогли визуализировать процесс, лежащий в основе восприятия зрительных органов [5.7].

В фоторецепторных клетках находятся молекулы ретиналя, которые при воздействии света переходят из своего цис-изомера в транс-изомер (рис. 5.18), что запускает сложную цепочку биохимических реакций, ответственных за зрение.

Хотя этот факт был хорошо известен уже относительно давно, прямых наблюдений этих структурных изомеров в атомном масштабе не проводилось. Молекулы ретиналя были прикреплены к молекулам фуллерена, служившим в качестве маркеров, а затем помещены в углеродные одностенные нанотрубки. Они использовались в качестве своеобразных штативов, ограничивая молекулярное движение в пределах своего узкого внутреннего пространства. Визуализация процесса перехода одного изомера в другой проводилась с помощью автоэмиссионного просвечивающего микроскопа высокого разрешения, что позволило получить хорошее пространственное разрешение (0,14 нм) при ускоряющем напряжении 120 кВ, которое не повреждает электронным пучком даже биомолекулы.



Рис. 5.18. Транс-изомеры – *а* и цис-изомеры – *б* ретиналя, прикрепленные к молекуле фуллерена

Прямое наблюдение за конформационными изменениями ретинальных хромофоров крайне важно, так как дает возможность исследовать их активность на уровне отдельных молекул. Эта технология может помочь модифицировать ретиналь на молекулярном уровне, что позволит создать устройства, имитирующие действие глаза. Электронный пучок микроскопа не повреждал биомолекулы внутри нанотрубок, поэтому данную методику можно применять и для наблюдения за такими процессами, как сворачивание белка, и стерическими помехами.

### 5.3. Нанобиосенсоры

Биосенсор представляет собой аналитический прибор, чувствительным элементом которого является биологический материал, находящийся в тесном контакте с физической поверхностью, которая превращает физико-химический сигнал, генерируемый биологическим материалом при взаимодействии с аналитом, в электрический сигнал (рис.5.19). Сигнал фиксируется, усиливается и обрабатывается соответствующим оборудованием со специальными компьютерными программами [5.8]. Причем величина электрического сигнала пропорциональна концентрации аналита.

Биосенсоры отличаются типом используемых преобразователей (трансдьюсеров) и биологического материала. Биосенсоры для выполнения иммунохимического анализа получили название иммуносенсоров или же биоаффинных сенсоров, определяющие вещество на основе регистрации специфического связывания, в отличие от энзимних сенсоров, которые регистрируют продукт ферментативной реакции.

Смешанный вариант при условии использования ферментов для усиления чувствительности регистрации образуемого иммунного комплекса, названы иммуноэнзимными сенсорами.

Исходя из типа используемого физического преобразователя, иммунные сенсоры можно классифицировать как:

- электрохимические;

- механические;
- калориметрические;
- магнитные;
- акустические;

- оптические.

Электрохимические сенсоры включают амперометрические, потенциометрические, кондуктометрические и емкостные сенсорные устройства.

Потенциометрические сенсоры регистрируют изменение потенциала электрода с иммобилизованной биологической мембраной, которое происходят в процессе специфического взаимодействия данной мембраны с соответствующим аналитом [5.9, 5.10]. Амперометрические сенсоры измеряют ток, пропорциональный концентрации измеряемого вещества, который возникает в результате окисления - восстановления электроактивных веществ на электроде, покрытом биологической матрицей [5.9].



Рис. 5.19. Структурная схема биологического сенсора

Такие сенсоры относятся к иммуноэнзимному типу.

Кондуктометрические сенсоры базируются на регистрации изменений проводимости между парой электродов, которые в результате протекания биохимической реакции, сопровождаемой потреблением или продукцией электролита [5.10].

При работе емкостных сенсоров определяются изменения емкости системы при условиях специфического взаимодействия между биологическими молекулами [5.11].

Механические сенсоры базируются на использовании пьезоэлектрических материалов, способных к колебаниям в электрическом поле. Взаимодействие определенного вещества с ее молекулой-мишенью на поверхности кристалла такого материала приводит к изменению поверхностной массы, что, в свою очередь, вызывает сдвиг резонансной частоты его колебаний [5.12].

Сенсоры на основе эффекта звуковых колебаний также используют пьезоэлектрические кристаллы, но в комбинации с акустическими волнами. Прохождение специфического взаимодействия между молекулами на акустической поверхности влечет изменение скорости распространения звуковой волны [5.13].

Общий принцип работы калориметрических сенсоров заключается в измерении тепла, выделяемого в результате реакции взаимодействия между ферментом и субстратом, или же антигена АГ и антитела АТ [5.8, 5.10].

С помощью магнитных сенсоров определяют изменения магнитной проницаемости, возникающие при использовании одного из иммунокомпонентов, меченных ферромагнитной меткой [5.14, 5.15].

В оптических сенсорах регистрация специфического межмолекулярного взаимодействия происходит за счет наличия соответствующих элементов, чувствительных к изменениям интенсивности фотолюминесценции ФЛ, флуоресценции, хемилюминесценции, поглощения или рассеивания света.

На сегодня уже предложен целый ряд подходов, которые используют многообразные оптические эффекты для разработки таких иммуносенсоров, которые базируются на оптических волокнах, затухающей электромагнитной волне, безизлучательном переносе энергии, поверхностном плазмонном резонансе (ППР) и интегрированной оптике.

Однако сейчас особенно стремительно развивается создание нанобиосенсорив на основе наноматериалов, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с современными биосенсорами. Это, в частности, меньшая потребляемая мощность, большая чувствительность, селективность, меньшие габариты и масса.

# Биосенсорные системы с использованием тонких пленок нанокристаллического кремния.

В качестве рабочего элемента биохимических и биологических сенсоров перспективным является применение пористого кремния. Это стало особенно актуальным после того, как было показано, что пористый кремний является биосовместимым материалом.

Биоматериалы по своим свойствам распределяются на биоинертные, биоактивные и биорезорбционные. Биоинертные материалы (титан) имеют минимальные изменения в окружающих тканях, биоактивные материалы испытывают определенные изменения в живом организме, а биорезорбционные материалы имеют свойство рассасывания в тканях с регулируемой скоростью.

Оказалось, что в зависимости от величины пористости пористый кремний может быть отнесен к любому из этих классов, что открывает большие перспективы в создании биомедицинских приборов.

Применение пористого кремния (ПК) для обеспечения связи биологической и кристаллической систем, учитывая его способность присоединяться к костям, является одним из перспективных направлений. Создание таких биочипов на основе ПК, которые можно было бы вводить в организм, позволило бы проводить функциональную электронную стимуляцию органов, запрограммированную доставку лекарств и др.

Одним из интересных свойств пористого и нанопористого кремния является фотолюминесценция в видимом диапазоне спектра с максимумом на длине волны 640-670 нм при облучении ультрафиолетом на длине

350 нм [5.16-5.19]. Причем установлена зависимость интенсивности фотолюминесценции от размеров кристаллитов (рис. 5.20). Размерное квантование носителей заряда в НПК увеличивает его оптическую ширину запрещенной зоны, например, на величину [5.19]:

$$\Delta E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{\mu q^2} - \frac{3e^2}{\varepsilon q},\tag{5.1}$$

где  $\mu$  – приведенная эффективная масса;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Второй член в (5.1) описывает уменьшение энергии вследствие кулоновского взаимодействия фотогенерированных дырки и электрона. Отметим, что вследствие относительно малой эффективной массы дырок, а также из-за гофрировки валентной зоны вклад дырок в величину  $\Delta E$  является, видимо доминирующим и, согласно расчету [5.19], составляет около 60%.

По измеренным интенсивностям фотолюминесценции полученных пленок нанопористого кремния для дальнейших исследований были выбраны оптимальный состав химической обработки и время травления.

В работе [5.20] приведен обзор химических сенсоров, основанных на подавлении фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллического (нанопористого) кремния. Важная особенность этого материала заключается в сильной зависимости природы фотолюминесценции от химического состава поверхности. Например, химические реагенты, такие как йод, реагируют с поверхностью пористого кремния, создавая поверхностные ловушки для носителей заряда, что полностью подавляет ФЛ.



Рис. 5.20. Зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок нанопористого кремния на длине волны 650 нм от размеров нанокристаллов

Установлено, что физически адсорбируемые химические препараты могут подавлять ФЛ без какой-либо реакции на поверхности. Разработан-

ные химические сенсоры, которые используют явление подавления ФЛ пористого кремния рядом адсорбатов, которые включают органические растворители, амины, соединения ароматического ряда, ионы металлов и коррозийные газы. Многие органические молекулы проявляют свойство эффективного подавления ФЛ пористого кремния.

Сообщается о подавлении ФЛ ароматическими растворами. Образцы пористого кремния были изготовлены электрохимическим методом на подложке полированного монокристалла n-Si. Результаты показали, что концентрация исследованных ароматических растворов (толуола) может быть измерена на уровне 1 ррт.

Определенно несколько полярных растворителей и родственных молекул, которые включают метанол и этанол, а также бензол, толуол, ксилол, эфиры, дихлорметан и акридин, которые подавляют ФЛ пористого кремния.

Это явление было также применено к определению концентраций органических газов. Обнаружено, что молекулы нитро-ароматов в воздухе могут эффективно подавлять ФЛ пленок пористого кремния. Проводился контроль ФЛ пленки нанокристаллического кремния под действием продукта каталитического окисления нитро-ароматов в присутствии катализатора  $Pt_2$  или Pd при температуре  $250^{\circ}$ C. Границы обнаружения в 500 ppb, 2 ppb, и 1 ppb наблюдались для нитробензола, 2,4-динитротолуола (ДНТ) и 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) соответственно (времена экспозиции составляли 5 мин для каждого на воздухе).

Эксперименты показали, что катализаторы не окисляют пары бензола, потому что контрольные опыты не показали расхождения в степени подавления ФЛ бензолом с или без использования катализатора. Это обеспечивает средство для распознавания нитросодержащих молекул других органических соединений.

Проводились исследования поведения ФЛ пористого кремния под действием определенного количества органических паров n-гексана, толуола и метанола в газовой фазе. Подавление ФЛ (постоянная времени – несколько секунд), может быть использовано для определения органических паров в пределах диапазона концентраций около 1-500 ррт. Границы обнаружения датчика спирта, основанного на пористом кремнии, установлены приблизительно на уровне 1 ррт.

Некоторые металлические ионы и окислы также подавляют  $\Phi Л$  пористого кремния. Обнаружено, что спектр эмиссии показывает подавление  $\Phi Л$  во время погружения в растворы металлических ионов Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Au<sup>3+</sup>, WO<sub>3</sub> и W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, растворенные в метаноле. Ферроцены тоже являются веществами, которые хорошо подавляют (ppb уровень)  $\Phi Л$  пористого кремния [5.21].

Основная проблема при использовании пленок нанокристаллического (пористого) кремния для создания нанобиосенсоров заключается в обеспечении длительной стабильности фотолюминесценции, что зависит от его структуры, состава межфазных границ, уровня пористости. Эти свойства определяются методом и режимами его формирования.

В связи с созданием тонких пленок кремния разной модификации, особенно, нанокристаллического, обладающего новыми функциональными свойствами, возможности реализации биомедицинских сенсорных систем с уникальными свойствами расширяются.

Предложено использовать ПК и как проводник света при создании оптических сенсоров, а также продемонстрирована возможность использования толстых окисленных образцов ПК в качествах эффективного теплового изолятора для калориметрических биосенсоров. Тепловая проводимость ПК уменьшается при увеличении плотности тока и времени анодизации в процессе его получения. ПК проявляет наилучшие термоизолирующие свойства среди материалов, которые уже использовались раньше при создании калориметрических биосенсоров.

Разработаны сенсоры на основе ПК для измерения влажности воздуха. Принцип их работы заключается в измерении незначительных изменений в емкости, которые возникают в результате конденсации воды на поверхности ПК, размещенного на термоэлектрическом охладителе.

Такой же принцип относительно измерения изменений емкости был использован и при разработке сенсора для определения спирта в парах воздуха.

Потенциометрические биосенсоры, основаны на измерении кривых емкость-напряжение. ПК в этом случае используют в качествах матрикса для иммобилизации фермента пеницинилазы. Биосенсор имеет чувствительность к пенициллину на уровне  $10^{-4}$  М, и она может быть повышена путем нанесения на пористую поверхность Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [5.21].

Использование иммунных биосенсоров на основе ФЛ ПК возможно и для контроля уровня низкомолекулярных антигенов (гаптенов). Большинство пестицидов, в том числе и 2,4-Д, являются гаптенами. Они приобретают иммуногенность (свойство вызывать в организме животных образование антител) лишь после коньюгирования с белком-носителем. Оказалось, что коньюгат с присоединением 2,4-Д к БСА через бензольное кольцо имеет большую иммуногенность по сравнению с коньюгатом, в котором задействована связь через карбоксильную группу.

Полученные данные подтверждают существующие сведения о важной роли выбора метода коньюгирования гаптена с белком-носителем в реализации его иммуногенных свойств. Если коньюгированный с БСА 2,4-Д был иммобилизован на ПК, а свободный 2,4-Д и специфические антитела находились в анализируемом растворе, то чувствительность анализа колебалась в пределах 1 мкг/л (рис. 5.21).

Как отмечалось в разделе 2 при формировании пористого и нанопористого кремния на подложках монокристаллического кремния происходит изменение не только структурных свойств, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны и появлению квантово-размерных эффектов, но и образование на поверхности новых соединений кремния с повышенным содержанием водорода и аморфного кремния.



Рис. 5.21. Изменение интенсивности ФЛ ПК при анализе свободного 2,4-Д в растворе; 2,4-Д, коньюгированный с БСА, иммобилизован на поверхности ПК. Время инкубации в анализируемом растворе – 30 мин

Такая сложная структура обуславливает появление новых электрофизических, фотоэлектрических, теплофизических, электро- и фотолюминесцентных свойств, что позволяет создавать новые типы полупроводниковых приборов, в частности, фотоприемники коротковолновой части спектра.

Максимальная фоточувствительность в видимом диапазоне спектра составляет 30-35 мА/лм и характерна для пленок нанопористого кремния с размером нанокристаллов 15 нм, причем она уменьшалась с ростом величины последних. В тоже время максимальная чувствительность к ультрафиолетовому облучению получена для пленок НПК с размером нанокристаллов 20-25 нм [5.16, 5.18, 5.22].

Проведенные исследования свойств нанопористого кремния, полученного методом химической обработки монокристаллического кремния, подтвердили возможность получения стабильных характеристик этого многофункционального материала, их управляемость и создание высокочувствительных фотоприемников видимого и ультрафиолетового облучения, которые по своим параметрам превосходят известные аналоги.

Обычные кремниевые фотодиоды обладают фоточувствительностью в области 0,4-1,1 мкм с максимумом вблизи  $\lambda$ =0.9 мкм. Их слабая фоточувствительность в коротковолновой и особенно в УФ – областях спектра связана с поглощением коротковолнового излучения вблизи поверхности кремния. Коэффициент поглощения в УФ области превышает 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup>, поэтому большинство фотогенерированных носителей заряда рекомбинирует, не доходя до p-n-перехода.

Поверхностные дефекты, возникающие при обработке и окислении поверхности, а также при диффузии, определяют высокую скорость поверхностной рекомбинации. На уменьшении фоточувствительности в УФобласти сказывается также и рост коэффициента отражения, зависящего не только от особенностей зонной структуры полупроводника, но и от качества обработки поверхности. Использование эффекта фотолюминесценции нанопористого кремния, в результате которого происходит преобразование ультрафиолетового облучения в видимый свет, позволило создать новый тип фотоприемника [5.23].

Поверхностно-барьерные фотоприемники коротковолнового излучения на основе нанокристаллического кремния созданы методом ВЧмагнетронного распыления с введением металлических наноструктурных кластеров. Полученные пленки кремниевых сплавов обладают высокой фоточувствительностью, которая на порядок превосходит чувствительность аналогичных пленок в области спектра 250-650 нм [5.24]. На длине волны 280 нм она составляла 0,17 А/Вт.

Управление фоточувствительностью нанокристаллических пленок кремния с помощью лазерной перекристаллизации [5.25] показывает возможность создания высокочувствительных сенсоров ультрафиолетового облучения, которые необходимы во многих сферах науки и техники, в том числе, биомедицине.

Основные результаты по созданию и исследованию свойств нанокристаллического кремния нашли свое отражение в публикациях [5.26-5.28].

Дальнейшие исследования были направлены на изучение каталитических и адсорбционных характеристик нанопористого кремния для создания селективных сенсоров концентрации газов и влажности, сенсоров давления и силы, биосенсоров для определения органических загрязнений, концентрации сложных органических веществ, лекарственных средств, токсических веществ.

Гашение ФЛ инициируется частицами, сорбированными из внешней среды, которые деформируют распределение поверхностного потенциала, что ведет к перераспределению электронов и изменению люминесцентных свойств, так как изменяются переходы между уровнями в квантовых ямах.

Среди диагностируемых с помощью биохимических тестов заболеваний находится, например, острый коронарный синдром [5.29]. Для постановки данного диагноза, чаще всего, определяют содержание в крови сердечных тропонинов Т и I, концентрация которых выше нормы свидетельствует о некрозе миокарда. Но повышение уровня сердечных тропонинов регистрируется через 4-6 часов от начала формирования некротического очага в миокарде. Самым ранним биомаркером инфаркта миокарда является миоглобин (Mb) – мышечная разновидность гемоглобина. Его содержание в крови повышается через 3-4 часа после развития инфаркта миокарда [5.29].

В сыворотке здоровых людей концентрация Мb колеблется в пределах 10-100 мкг/л с небольшими отклонениями в сторону высоких концентраций при развитии таких болезней, как почечная недостаточность, дистрофия мышц, бронхиальная астма, нервно-мышечные заболевания и травмы.

Особое повышение концентрации Mb (100-200 мкг/л) может быть первым признаком развития инфарктного состояния. Скорость диагностики инфаркта миокарда и успех его лечения в значительной мере зависят от возможности экспрессного определения содержания Mb (концентрации до 1 мг/л присуща острому развитию болезни).

Иммунный биосенсор на ПК позволяет определять Мb как в сыворотке здоровых людей, так и пациентов с острой формой инфарктного состояния.

Регистрация Мb биосенсором на основе фотолюминесценции пористого кремния обеспечивается на уровне 10 мкг/л при общем времени анализа, включая продолжительность всех подготовительных этапов, 40 мин.

Иммунный комплекс захватывает протон с поверхности НПК [5.17]. И помимо захватывания протона иммунным комплексом, он еще может блокировать рекомбинационные центры на поверхности ПК. Интенсивность ФЛ НПК изменяется при образовании специфическими антителами, иммобилизованными на его поверхности, комплекса с гаптенами, но это наблюдается лишь при больших концентрациях гаптенов в анализируемом растворе.

В тоже время конъюгаты гаптенов с белками способны вызывать изменения ФЛ ПК при значительно меньшей концентрации, что указывает на их большую эффективность для индуцирования этого процесса. Однако в известных сенсорах использовался пористый кремний, полученный методом электрохимического травления, для которого характерна временная нестабильность фотолюминесценции, что и ограничивало их применение на практике.

Проведенные нами исследования временной стабильности фотолюминесценции нанопористого кремния, полученного химическим методом, показали неизменность характеристик в течение 5 лет, что позволило создать ряд микроэлектронных биосенсоров для определения микотоксинов и ионов тяжелых металлов с использованием оптических и термоэлектрических свойств нанопористого кремния [5.30].

Для исследования изменения фотолюминесцентных свойств нанопористого кремния был выбран пестицид фозалон. Исследования проводились на образцах пористого кремния, полученного на монокристаллической подложке химическим методом в растворе HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=4:1:6 при времени травления 3 мин и температуре 20°С. Для связывания токсина использовался гель с иммобилизирующим данный токсин ферментом бутирилхолинэстеразой (БХЭ).

Конструкция макета фотолюминесцентного датчика биологических веществ и молекулярных загрязнений на ПК включает источник ультрафиолетового облучения – 1 с длиной волны излучения 350 нм, два фотоприемника – 2, 3 на основе монокристаллического кремния, расположенных под углом  $20-25^0$  по отношению к плоскости пластины со слоем пористого кремния – 4, и фотоприемник – 5 для измерения падающего ультрафиолетового облучения (рис. 5.22). При адсорбции биомолекул снижается значение фотолюминесценции и выходного напряжения фотоприемников, которые соединены последовательно.

Применение двух фотоприемников для регистрации фотолюминесценции повышает чувствительность. С целью учета возможного изменения падающего ультрафиолетового облучения применен фотоприемник -5, и выходной сигнал для измерения уровня загрязнений представляет собой отношение выходного сигнала, снимаемого с фотоприемников 2 и 3 к выходному сигналу фотоприемника 5.

Фотоприемники представляют собой диодные n-p-p<sup>+</sup> – структуры, которые работают в фотогенераторном режиме, т. е. измеряется значение фото-ЭДС.

Такая конструкция относится к сенсорным системам дифференциального типа. Этот сенсор позволяет определять молекулярные загрязнения оптических систем. С помощью данного датчика была снята зависимость изменения выходного напряжения от концентрации фозалона, представленная на рис. 5.23.

При определении концентрации токсина фозалона методом разбалансировки моста, где чувствительным элементом являлся образец ПК измерительного канала, было установлено, что столь малые концентрации пестицида, как 10<sup>-8</sup>-10<sup>-9</sup> М невозможно определить другими известными методами, кроме данного.

Созданы биосенсорные системы для определения патологических микроорганизмов (золотистый стафилокок, сальмонелла, стреп-тококк и др.) с пределом обнаружения 10<sup>5</sup> клеток/мл, микотоксинов, лейкоза и др. и временем анализа менее 20 мин, что выгодно отличает их от известных аналогов.

Биосенсоры на ПК могут быть также использованы для определения специфических биологических загрязнителей, то есть белковых компонентов, полисахаридов, клеток, используемых в процессе биотехнологического синтеза.





5 – фотоприемник калибровки по уровню УФ излучения



Рис. 5.23. Зависимость выходного сигнала фотолюминесцентного биосенсора дифференциального типа от концентрации фозалона

#### Магнитные нанобиосенсоры.

Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является использование комбинаций сверхчувствительных магнитных сенсоров и магнитных наночастиц. Механизм действия подобных систем заключается в следующем: на поверхности магнитных наночастиц прикрепляются химические группы, которые способны связывать определенный класс биомолекул из пробы. После этого образованный комплекс может адсорбироваться на подложку сенсора, покрытую зондовыми белками, специфически связывающие молекулы анализируемого соединения.

Прибор представляет собой пластинку длиной 5 см, шириной 1см и толщиной несколько миллиметров. Он состоит из двух соединенных камер, в одну из которых вводится исследуемый образец, а во второй находится среда с наночастицами и сенсором (рис.5.24). Как только антигены пробы свяжутся наночастицами и антителами подложки, магнитное поле частиц будет зафиксировано сенсором с гигантским магнитосопротивлением. В серии опытов было показано, что биосенсор способен за 1 мин определять след концентрации морфина в слюне – 10 нг/мл.



Рис. 5.24. Принципиальная схема биосенсора, связывающего молекулу - мишень: 1 – магнитная наночастица; 2, 3 – коньюгат; 4 – белок - мишень; 5 – антитела, которые определяют специфичность биосенсора; 6 – подложка-магниторезистор

#### Сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

Принцип работы таких сенсоров базируется на использовании тонкого слоя серебра или золота между двумя прозрачными средами с разными показателями преломления (например, стеклянная призма и раствор образца). При определенных значениях угла луч плоскополяризуемого света, попадая в среду с высшим значением показателя преломления (стеклянная призма), испытывает полное внутреннее отражение. При этих условиях электромагнитный компонент света проникает в слой металла, и при определенном угле его падения взаимодействие электромагнитной волны с электронами на поверхности металла вызывает их свободные колебания.

Это, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности отраженного света. Такой эффект называется поверхностным плазменным резонансом (ППР), и возникает он лишь при определенных значениях угла, который носит название резонансного угла. Величина этого угла зависит от показателя преломления и диэлектрической постоянной среды, которая контактирует с металлом и находится на расстоянии до 1000 нм от поверхности металла. Иммобилизация антитела на металлической поверхности призмы влечет значительные изменения в величине резонансного угла, которые еще сильнее увеличиваются при образовании иммунного комплекса, причем сохраняется линейная пропорциональная зависимость от количества связанных АГ (или АТ, если на поверхность иммобилизованы соответствующие АГ).

Шведская фирма «Фармация» заинтересовалась феноменом ППР и возможностью его использования при создании биосенсоров, и уже в 1986 году она изготовила первый ППР-биосенсор, который был назван «Биакор». С помощью этого прибора можно было определять разные вещества в концентрациях близких 40 пкМ всего за 5-15 мин [5.31].

Нужно заметить, что наибольшей проблемой при использовании принципа ППР-биосенсоров, является высокий уровень неспецифического связывания молекул с поверхностью металла, особенно при условиях проведения анализов в естественных, многокомпонентных растворах, таких, как, например, плазма крови. «Фармация» решила эту проблему путем покрытия поверхности золота карбоксиалкилтиолом, к которому потом был присоединен карбоксиметилеваный декстран.

Такая модификация поверхности снижает уровень неспецифичности благодаря своей гидрофильной природе, которая способствует образованию специфических комплексов с доминированием электростатических сил и тем самым мешает возникновению неспецифических взаимодействий, которые, в большей мере, имеют гидрофобный характер.

Образование такой матрицы приводит и к значительному увеличению эффективной площади поверхности для иммобилизации одного из иммунных компонент.

Нововведения «Фармации» оказываются достаточно многообещающими и способными обеспечить широкий спектр практического использования ППР-сенсоров. Однако «Биакор» характеризуется и определенными недостатками, которые заключаются в сложности конструкции и дороговизне, что не позволяет проводить простые и недорогие анализы.

Исследования в этом направлении продолжаются, и уже существует много сообщений о создании таких сенсоров, а именно, BioTul (Германия), Texas Instrument (США), SPR-4 (Украина). Их полный анализ невозможен, потому что каждый год появляется несколько сот новых сообщений о разных модификациях этого типа сенсоров и о всевозможных вариантах их практического направления. Они позволяют определять IgG человека, полисахариды, специфический глобулярный белок, группу микотоксинов фумонизинов, морфин, 2,4-D пестицида, нуклеиновые кислоты, H-FABP и Mb, как маркеры развития инфаркта миокарда.

При определении этих веществ иммунные сенсоры на основе ППР показали чувствительность, значения которой колебались в достаточно широком диапазоне. При регистрации IgG человека и полисахаридов чувствительность была 2-5 мкг/мл, H-FABP – 200 нг/мл, фумонизинов – 50 нг/мл, морфина – 100 пкг/мл, а SHBG и 2,4-D пестицид можно было определять в наномолярных концентрациях. При этом на проведение одного опыта тратилось несколько минут.

Как показывает анализ, отмеченное выше большое разногласие в чувствительности данного типа иммунного сенсора определяется многими факторами, среди которых особенно значимыми являются способы формирования чувствительного слоя и проведения анализа.

# 5.4. Мультисенсорные электронные системы органов обоняния и осязания

Информация, которую можно получить с помощью иммунной электронной сенсорной системы как «электронный нос», весьма полезна в широкой области промышленных применений, включая химическое производство, транспорт, медицину, нефте- и газодобычу, пищевую промышленность и парфюмерию.

Одно из специфических и весьма интересных приложений технологии – это ненавязчивая медицинская диагностика. Как известно, задолго до изобретения сложного медицинского оборудования, запах тела, дыхания и жизневыделений пациента был весьма широко распространенным диагностическим инструментом в небогатом арсенале лекарей прошлого.

Строго говоря, характерные запахи и сейчас используются в качестве вторичных признаков при выявлении ряда болезней, однако отсутствие надежных и объективных инструментов для анализа запаха препятствует широкому распространению этой методики в современной медицине.

С появлением же надежных «электронных носов» появляются шансы на возрождение этого древнего и привлекательного своей ненавязчивостью способа диагностики. «Электронный нос» способен проанализировать молекулярный состав выдыхаемых человеком газов и определить, болен ли пациент циррозом печени, раком легких или диабетом.

Еще одно чрезвычайно перспективное направление для внедрения «электронных носов» – это такие области, где для идентификации того или иного конкретного запаха используют людей-экспертов или специально натренированных собак. Например, собак часто применяют в аэропортах для выявления взрывчатых веществ или контрабандной сельскохозяйственной продукции. Если же говорить о военных приложениях, то сейчас созданы чрезвычайно эффективные «электронные носы» для обнаружения признаков взрывчатки в воде и в воздухе, например, для обнаружения мин.

Дезодоранты, мыло, парфюмерия и вина – все это лишь часть продукции, разрабатываемой с помощью чувствительных носов экспертовпарфюмеров. Но человек есть человек, и острота его обоняния существенно зависит от усталости, болезни и даже эмоционального состояния. Сейчас интенсивно ведутся работы по замене или дополнению людей «электронными носами».

Такой инструмент, бесспорно, полезен не только при разработке новых изделий, но также и для постоянного автоматизированного контроля качества продукции в процессе производства. Такому устройству как «электронный язык» также найдено множество всевозможных применений.

Он дополняет анализ запахов вкусовыми характеристиками (сладкое, соленое, горькое, кислое и др.). Этот прибор применяется с большим успе-

хом не только в пищевой (производство безалкогольных напитков, вин, пива и др.), но и в фармацевтической промышленности (например, ароматизирование сиропа от кашля).

В косметической и парфюмерной промышленности «язык» используется для анализа кремов и зубной пасты. «Электронный язык» можно использовать для определения содержания того или иного элемента в образце (например, уровень содержания кофеина в кофе), для определения места производства или уровня зараженности токсичными веществами и плесенью.

Распознавание, идентификация, классификация и контроль качества продуктов. Многокомпонентное количественное определение содержания в продуктах неорганических и органических веществ.

Дегустационная оценка продуктов, основанная на корреляции между «электронным языком» и человеческим восприятием вкуса. В пищевой промышленности, как и во многих других областях, существует потребность в простом и экспрессном методе анализа качества исходных продуктов и компонентов, полуфабрикатов в процессе производства и хранения готовых продуктов.

В настоящее время для этих целей широко используются такие методы, как высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, ИКспектроскопия и т. д. Для применения перечисленных методов требуются, как правило, дорогостоящее оборудование и квалифицированный обслуживающий персонал. Кроме того, все анализы, связанные с оценкой вкусовых качеств продуктов, наличием посторонних привкусов и запахов и т. д., проводятся специально обученными людьми - дегустаторами.

Это связано с тем, что в большинстве случаев связь между химическим составом и вкусом и запахом пищевых продуктов изучена недостаточно. В последние десятилетия ведутся интенсивные исследования по применению для анализа пищевых продуктов сенсоров и, прежде всего, сенсорных систем.

Кроме того, «искусственный» язык можно с успехом применять, например, для анализа уровня холестерина в крови, кокаина в моче или болезнетворных токсинов в воде. Национальные службы здравоохранения технологически развитых стран выделяют сейчас солидные суммы денег на разработку «электронных языков», способных всего лишь одним быстрым тестом «на вкус» заменить целое множество достаточно трудоемких анализов крови и мочи.

Большой интерес проявляет к таким технологиям и организации защиты окружающей среды, которые сильно заинтересованы в небольших карманных мониторах, отслеживающих состояние воздуха и воды. Анализ загрязнителей в грунтовых водах, определение токсичных ионов в пресной и морской воде. Самое главное для успеха технологии – это сделать подобные детекторы вкуса компактными и недорогими. Таким образом, приборы «электронный нос» и «электронный язык» представляют огромный интерес для практического применения во многих областях жизнедеятельности.

### Мультисенсорная система «электронный нос».

В самых общих чертах система обоняния человека выглядит следующим образом. Нос содержит специальные нервные клетки-сенсоры, или нейроны, имеющие на одном из концов тонкое, похожее на волосок волокно, именуемое ресничкой. Каждый нейрон подсоединен нервным волокном-аксоном к обонятельной луковице – образованию в мозге, расположенному непосредственно над носом.

В распознавании запахов участвует сложная система взаимосвязанных рецепторов и нейронов, которые переносят сигналы о взаимодействиях с молекулами пахучего вещества в лимбическую систему мозга. Структура этих сигналов распознается и интерпретируется мозгом на основе предшествовавшего обучения.

Большинство животных обладает способностями к различию тысяч запахов. Уже достаточно давно установлено, что на разные запахи реагируют различные обонятельные нейроны, и разные запахи порождают весьма специфические картины активности в обонятельной луковице.

Похожим образом работает и «электронный нос». «Электронный нос» - это множество сенсоров, которые являются чувствительными к микроскопическим частицам. Этот механизм обоняния датчиков схож с рецепторами в нашем носу. У человека имеются миллионы нейронов, которые связывают молекулы в носовой полости с мозгом, который их распознает как запахи.

«Электронный нос» основан на том же самом принципе, только состоит из нескольких сенсоров, которые по силе обоняния гораздо сильнее и могут идентифицировать сотни разных вариаций запахов.

Для воспроизведения функционирования белковых рецепторов носа используется массив химических сенсоров. Каждый из таких сенсоров специально изготовлен для различной реакции на разные ароматы. Сигналы от сенсоров усиливаются с помощью электронных схем и поступают в микропроцессор или компьютер. Сигналы сложной структуры, поступающие в компьютер, интерпретируются специальным программным обеспечением для распознавания образов, имитирующих работу человеческой памяти.

Как правило, «электронный нос» представляет комплексную систему, состоящую из 3 функциональных узлов, работающих в режиме периодического восприятия пахучих стимулов: систему пробоотбора и пробоподготовки, линейку или матрицу сенсоров с заданными свойствами и блок процессорной обработки сигналов матрицы сенсоров. В типичном устройстве проба засасывается воздушным насосом через входной патрубок в термостатируемое кюветное отделение с установленной в ней линей-кой сенсоров.

На следующей стадии сенсоры экспонируются некоторое время в парах летучих веществ, составляющих запах, при этом пахучие вещества (ПВ), взаимодействуя на поверхности и/или проникая в объем активного элемента сенсора, формируют суммарный отклик системы. В течение измерительного интервала отклик сенсорной панели анализируется и передается на процессорный модуль.

Затем в систему подаются пары промывочного газа (например, спирта) с тем, чтобы удалить пахучее вещество с поверхности и из объема активной части материала сенсора. Окончательно в ячейку сенсоров подается газ-носитель для подготовки прибора к проведению нового измерительного цикла. Период времени, в течение которого сенсор экспонируется в парах ПВ, называется временем отклика. Второй период (с подачей в ячейку промывочного газа) получил название времени восстановления (латентного периода).

Как следует из табл. 5.1, по принципу функционирования известные сенсоры могут быть разделены на пять основных категорий, основанных на измерении: проводимости, прироста массы, характеристик поверхностных акустических волн и оптических параметров.

Металлооксидные сенсоры применяются значительно чаще для решения различных практических задач и вследствие этого являются значительно более доступными. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении проводимости ряда широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, индия и иридия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина) при повышенной температуре в присутствии анализируемых газов.

Тип сенсора	Принцип измере-	Способ изготовле-	Предел об-	Фирма-
	ния	ния	наружения	производитель
Металло- оксидный	Проводимость	Микроэлектрон- ные технологии	5 500 ppm	Lennartz Electronics
				GmbH
Проводящие по- лимеры	Проводимость	Технология микро- печати	0,1100 ppm	Aroma scan PLC
Пьезокристалл	Микровесы. Приращение массы	Технология нане- сения микропленок	в диапазоне 1.0 нг	Alpha MOS- Multy Organoleptic Systems
Каталитические транзисторы	Измерение емко- стных зарядов	Микроэлектрон- ные и нано - технологии	в диапазоне 1 ppm	Nordic Sensor Thechnologies

Таблица 5.1 Типы сенсоров для электронной системы обоняния

			Продолжение таблицы 5.1		
Опто- электронные	Флуоресценция, ИК-спектр, ана-	Точные техноло- гии, нанесение кра-	ниже 1 ppb в разработке	Nordic Sensor Thechnologies	
сенсоры	лиз микропленок	сителей			
Поверхностные акустические волны	Микровесы При- ращение массы	Технологии нане- сения микропленок	в диапазоне 1.0 пг	Electronic Sensor Thechnology	

В составе сенсора полупроводниковый материал, взаимодействующий с молекулами ПВ, располагается между двумя металлическими контактами поверх резистивного нагревательного элемента, обеспечивающего рабочую температуру сенсора в диапазоне 200-400°С. Основной задачей, решаемой путем легирования оксидных материалов, является получение максимально достижимой специфичности по отношению к целевым компонентам газовых смесей. Дополнительные возможности повышения селективности предоставляет правильный выбор операционной температуры.

Как правило, предел определения сенсоров на основе оксидных материалов находится в пределах 5-500 ppm. Отмечается достаточно высокая чувствительность сенсоров этого типа к парам воды и склонность к дрейфу базовой линии. Компенсация такого дрейфа, определяемого многими причинами, обеспечивается алгоритмами, закладываемыми в процессорное устройство обработки данных.

Металлооксидные сенсоры проявляют также склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений. И все же, несмотря на отмеченные недостатки, низкая стоимость и коммерческая доступность именно этого типа сенсоров определили в настоящее время его наиболее широкое распространение.

В качестве активных материалов сенсоров проводимости также достаточно широко используются проводящие органические полимеры из класса полипирролов, тиофенолов, индолов, анилинов или фуранов.

При экспонировании таких полимеров в парах ПВ могут образовываться различные типы связей (ионные ассоциаты, комплексы с переносом заряда и др.), меняющие природу электронных уровней. Это отражается на эффективности переноса электрона по полимерной цепи, иначе говоря, приводит к изменению его проводимости.

Влияние тех или иных ПВ на полимерную проводимость в значительной степени определяется выбранным для измерений противоионом, а также функциональными группами, с помощью которых модифицирован материал полимера – основы. Использование полимерных сенсоров в устройствах «электронный нос» так же, как и для металлооксидных сенсоров, основано на широком применении микроэлектронных и нанотехнологий.

Необходимое разнообразие активных материалов для создания линейки сенсоров достигается как варьированием параметров циклирования, так и использованием различных (с заранее подобранными свойствами) предшественников полимеров.

В соответствии с диффузионным характером распространения молекул ПВ в чувствительном слое время отклика полимерного сенсора пропорционально толщине активной зоны полимера.

Полимерные сенсоры работоспособны при комнатных температурах. Поэтому они более просты в наладке и эксплуатации в составе портативных приборов. Предел обнаружения ПВ может достигать 0,1 ppm, но обычно находится в диапазоне 10-100 ppm.

Основные недостатки существующих технологий создания полимерных сенсоров связаны со сложностью методик формирования чувствительных слоев, требующих затрат времени и не обеспечивающих высокой воспроизводимости свойств материала в серии. Однако, учитывая быстрое развитие физикохимии полимеров в направлении целевого «конструирования», данный тип сенсоров является, без сомнения, исключительно перспективным.

Именно на этой основе в ближайшее время могут быть предложены принципиально новые технические модификации «электронного носа» для первичного выявления и идентификации практически важных веществ и их смесей (ядовитые, сильнодействующие, наркотические вещества и др.) во внелабораторных условиях.

Семейство пьезоэлектрических сенсоров для измерений приращения массы, как и семейство сенсоров, основанных на измерениях проводимости, разделяется на два типа: кварцевые кристаллические микровесы (ККМ) и сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ). ККМсенсор представляет собой кварцевый резонаторный диск несколько миллиметров в диаметре с металлическими электродами с обеих сторон.

При возбуждении переменным током кристалл характеризуется собственной резонансной частотой (например, 10 МГц или 30 МГц), определяемой, в том числе, его массой. При экспозиции сенсоров в парах ПВ они адсорбируются на поверхности полимерного покрытия. Последующая экспозиция кристалла в газе, не содержащем молекул пахучего вещества, возвращает резонансную частоту к первоначальному уровню.

Адаптация ККМ к специальным техническим приложениям достигается, как правило, применением специального полимерного покрытия. Значительное облегчение данной задачи дает применение известных селективных фаз, применяемых в газовой хроматографии.

Рассматриваются отдельные предложения по использованию в качестве сорбирующей фазы, например, для выявления паров взрывчатых веществ специфических антител. Известны положительные результаты исследований военных специалистов по созданию устройств обнаружения следовых количеств токсических и отравляющих веществ с пределом обнаружения на уровне 1 пг.

Отмечается характерная особенность ККМ, связанная с линейностью калибровочной кривой в широком динамическом диапазоне. Время отклика и время восстановления селективных резонансных структур минимизируется путем уменьшения как размеров и массы кристалла кварца, так и толщины сорбционного слоя.

Следует отметить достаточно общее свойство всех приборов, в которых разработчики активно применяют микроэлектронные технологии при изготовлении датчиков.

Действительно, при переходе к субмикронному уровню изготовления элементов измерительных устройств отношение поверхность/объем увеличивается, при этом в устройства вносятся определенные нестабильности, ухудшающие соотношение сигнал/шум и, в конечном счете, снижающие точность измерений.

Данная закономерность справедлива практически для всех типов устройств, изготавливаемых с высокой степенью микроминиатюризации.

Сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ) являются ближайшими аналогами сенсоров, изготовленных по ККМ-технологии. ПАВ реализуются с применением современных литографических технологий, развитых в микро- и наноэлектронике. Селективность обеспечивается с помощью специальных полимерных покрытий.

Дифференциальный способ измерений позволяет избавиться от систематических ошибок, вносимых изменениями влажности, температуры и др. Например, два близко расположенных ПАВ-сенсора, один из которых имеет специальное полимерное покрытие, одинаково реагируют на изменение температуры, что позволяет в разностном сигнале автоматически учесть ее влияние.

Определенным недостатком модификаций сенсоров, построенных на измерении приращения массы (ККМ и ПАВ), является более сложная схемотехническая реализация по сравнению с сенсорами проводимости, однако зачастую этот недостаток искупается более низким пределом обнаружения целевых компонент запахов.

Деградация чувствительных мембран также представляет определенную техническую проблему, решение которой достигается программными методами, обеспечивающими своевременную подстройку прибора.

В основу работы чувствительных к запахам «металл-оксид-кремниевых полевых транзисторов» (МОКПТ) положены химические реакции летучих органических соединений в активной зоне сенсора, ускоряемые каталитически активными металлами. Подвижные продукты реакции, диффундируя через затвор МОКПТ, изменяют электрические параметры транзистора, что и приводит к возникновению усиленного аналитического сигнала.

Типичная МОКПТ-структура включает полупроводниковую структуру р-типа с двумя n-легированными областями и металлическими контактами. Чувствительность и селективность прибора обеспечивается варьированием толщины активной зоны и типа катализаторов, а также подбором операционных температур, при которых функционируют элементы системы.

Один из недостатков МОКПТ-сенсоров напрямую связан с принципом их функционирования, в соответствие с которым продукт каталитической реакции (например, водород) должен продиффундировать через каталитически активный слой, чтобы воздействовать на зарядочувствительную структуру. Для этого в компоновке сенсора предусматривается наличие своеобразного «окна» проницаемости между каталитически активным слоем и затвором транзистора. Технологически эти требования удовлетворить достаточно сложно, в связи с чем использование МОКПТ-сенсорных устройств на настоящий момент ограничивается в основном лабораторными исследованиями.

Оптические волоконные сенсоры (OBC) – еще один современный тип сенсоров, применяемых в устройствах типа «электронный нос». Они используют в качестве чувствительных элементов стеклянные микроволокна, покрытые химически активным материалом по торцу или боковой поверхности. Химически активный материал создается на основе специально подобранных или синтезированных флуоресцентных красителей, иммобилизованных в полимерной матрице. Луч света, распространяясь вдоль оптического волокна, производит своеобразный опрос химического покрытия.

При взаимодействии с летучими компонентами запахов полярность окружения красителей меняется, и они отвечают на стимул соответствующими изменениями в спектре флуоресценции.

Разрешение линий возбуждающего света и флуоресцентного отклика сенсора обеспечивается либо чисто спектральными, либо спектральновременными методами.

Преимущество оптоволоконных сенсоров заключается в коммерческой доступности весьма большого ассортимента флуоресцентных красителей, разработанных ранее для различных научных и технических приложений.

К числу их недостатков следует отнести определенную сложность приборов (необходимость в стабилизированном источнике возбуждающего света, монохроматоре, детекторе и др.), что увеличивает стоимость устройства, его энергопотребление и массогабаритные характеристики. Следует также упомянуть, что значительное число флуоресцентных красителей имеет ограниченное время жизни, что связано с их фото-деструкцией.

Идентификация запаха образца и по возможности установление кон-

центрации пахучего вещества связано с обработкой данных многомерной картины сенсорных сигналов. На стадии предварительной обработки устраняется дрейф сенсоров, производится сжатие сенсорных данных с учетом переходных процессов и минимизируются относительные ошибки. При этом применяются традиционные приемы обработки сигналов, используемые, например, в хроматографии: учет дрейфа нулевой линии, нормализация сенсорных откликов для полной линейки сенсоров и другие.

Выделение отличительных признаков преследует две цели: снижение размерности пространства измерений и извлечение информации, необходимой для распознавания обонятельного образа. Например, если линейка сенсоров содержит 32 элемента, то пространство измерений характеризуется 32 компонентами, что представляет достаточную сложность как на момент создания достаточной базы данных, так и при дальнейшей статистической обработке результатов.

В силу того, что сенсоры характеризуются перекрестной чувствительностью, в большинстве практических случаев такое их количество является заведомо избыточным. Поэтому оправданным является снижение размерности пространства измерений за счет выделения наиболее информативных сенсорных элементов. Эти операции осуществляются с использованием математического аппарата принципиального компонентного анализа (ПКА) или линейного дискриминационного анализа (ЛДА).

ПКА-метод обеспечивает нахождение направления максимальной дискриминации картин сенсорных откликов и наиболее часто используется в линейном приближении. Однако для решения классификационных задач данный метод не является оптимальным.

ЛДА-метод чаще используется при решении задач, связанных с проблемами классификации. Данный метод позволяет находить направление, по которому достигаются наибольшие различия между образцами с различными запахами, и при этом минимизируются различия между образцами с одинаковыми запахами.

В силу того, что при функционировании «электронного носа» вероятны достаточно большие отклонения от линейности, для получения корректной количественной информации требуются методы, способные обрабатывать данные без априорного знания функциональных зависимостей между входными сигналами и выходными параметрами, т. е. методы нелинейные и непараметрические.

В американской компании Cyrano Sciences занимаются коммерциализацией «электронного носа», разработанного в Калифорнийском технологическом институте. Данная технология строится на основе серии сенсоров, каждый из которых состоит из полимеров, наполненных проводящими частицами. Когда такие сенсоры вступают в контакт с парами пахучего вещества, полимер расширяется, за счет чего изменяется сопротивление сложносоставного материала. Эта перемена в сопротивлении передается в компьютер, а на основе реакции всех сенсоров массива выстраивается структурный отпечаток, по которому определяется тип, качество или концентрация исследуемого запаха.

Специалисты технологического института Чикаго разработали устройство, позволяющее обнаруживать признаки имеющегося у больного туберкулеза в выдыхаемом им воздухе. Предварительные испытания «электронного носа» дали впечатляющие результаты.

В устройстве размером с обычный компьютер применяются элементы искусственного интеллекта (Рис. 5.25). В отличие от внутрикожного теста, для которого требуется три дня, «электронный нос» выдает информацию за короткое время. Для массовых обследований будет использоваться портативный прибор не больше ноутбука.



Рис 5.25. Устройство обработки информации составляющие «электронного носа»

В Институте Технологий Штата Иллинойс была разработана сенсорная технология, которая позволит врачам обнаруживать газы, выделенные микроскопическими организмами, включая бактерии, которые могут вызывать инфекции, например, бактерии Е. Coli и стафиллокока. Датчики связаны с компьютером, который может анализировать газовый состав и сравнивать его с газовым составом, выделяемым известными болезнетворными организмами. В настоящее время медицинские лаборатории используют методы анализа инфекции, которые могут иногда занимать до 48 часов, при этом длительность может иметь фатальные последствия для пациента.

Быстрота анализа и чувствительность «электронного носа» сделали его официально признанным инструментом для мониторинга окружающей среды и обнаружения наркотиков и взрывчатых веществ. «Электронный нос» рассматривается как новый полезный инструмент для таможенной службы, судебно-химической экспертизы и многих других правоохранительных ведомств и служб.

#### Мультисенсорная система «электронный язык».

«Электронный язык» включает в себя массив химических сенсоров,

обладающих невысокой селективностью и высокой перекрестной чувствительностью к нескольким или многим компонентам раствора, для обработки откликов которого используются методы распознавания образов и многомерные калибровки. В зависимости от состава массива сенсоров и используемого метода обработки данных, «электронный язык» может быть применен как для качественного анализа (идентификации, классификации, распознавания), так и для количественного анализа одновременно нескольких компонентов жидкостей. «Электронный язык» был успешно применен для количественного определения катионов и анионов в различных многокомпонентных модельных растворах, а также для распознавания различных напитков.

Наиболее важными характеристиками сенсора являются стабильность отклика и перекрестная чувствительность, которая может быть определена как воспроизводимый отклик сенсора к максимально большому числу компонентов раствора.

«Электронный язык» российской фирмы Electronic Tongue (рис. 5.26) включает массив полимерных или халькогенидных стеклянных сенсоров.



Рис. 5.26. Электронный язык

Для обработки данных используются различные методы (анализ по главным компонентам PCA), кластерный анализ, нечеткая логика, искусственные нейронные сети), позволяющие интерпретировать многомерный отклик массива сенсоров.

Прибор состоит из следующих частей:

- массив неселективных сенсоров;

– многоканальное электронное измерительное устройство;

– компьютер для управления системой, сбора данных, их хранения и обработки.

Типичное время анализа, включая измерения и обработку данных, менее 10 мин.

*Мобильная версия* собрана как единое, компактное устройство, включающее массив сенсоров, измерительную ячейку, электронное интерфейсное устройство и механическую мешалку. В данной версии использу-

ется двенадцать сенсоров. Устройство сенсорного массива можно увидеть на правой части фотографии, где показан разобранный прибор. Для управления системой и обработки данных используется персональный компьютер или ноутбук.

«Электронный язык» использовался для анализа и распознавания различных жидких пищевых продуктов и напитков, а также мяса, рыбы, печени, овощей и фруктов, в том числе лука, томатов и т.п. Существует множество других способов применения «электронного языка» для анализа продуктов питания.

Помимо количественного определения неорганических веществ в растворе, «электронный язык» можно использовать для измерения содержания различных органических веществ таких как: одноатомные спирты, органические кислоты, альдегиды, эфиры, фенолы и полифенолы, алкалоиды и т. д.

Результаты измерений с «электронным языком» хорошо коррелируют как с результатами химического анализа продуктов, так и с результатами оценки вкуса этих продуктов панелью дегустаторов.

«Электронный язык», разработанный в Техасском университете, содержит кремниевую матрицу с микромашинными отверствиями (рис. 5.27), имитирующими язык человека, где во множестве углублений находятся химические рецепторы, именуемые вкусовыми луковицами. Полимерный микрошарик в каждой скважине, подобно рецепторам языка, имеет сенсор, реагирующий на специфический химикат изменением своего цвета.

К примеру, один из шариков, имеющий при обычных условиях пурпурный цвет, становится желтым в ответ на повышенную кислотность среды. После воздействия анализируемого вещества на массив сенсоров результат считывается с помощью размещенной на чипе матрицы цифровой камеры, которая подсоединена к компьютеру. На вещества с различным вкусом сенсоры реагируют разнообразными комбинациями четырех искусственных вкусовых элементов, формируя уникальные сочетания красной, зеленой и синей цветообразующих компонент. Это позволяет устройству анализировать вещество на присутствие нескольких различных химических составляющих одновременно.

Значительного успеха добились бразильские разработчики из компании EMBRAPA Instrumentacao Agropecuaria (г. Сан-Карлос), создавшие миниатюрный «электронный язык», демонстрирующий высокую вкусовую чувствительность.

Сенсоры состоят из очень тонких пленок на основе трех полимеров и небольших молекул, содержащих ионы рутения. Эти материалы расположены на поверхности золотых электродов, подсоединенных к электронной схеме. Для определения того, насколько сладким, горьким или кислым является вкус тестируемого продукта, тонкие пленки сенсора абсорбируют

молекулы растворенного вещества. В результате емкостное сопротивление электрода изменяется, а величина этого изменения поддается точному измерению. Каждый из сенсоров по-разному реагирует на вкусы. Их показания переводятся в цифровую форму, и из этих сигналов составляется электронный отпечаток вкуса.



Рис.5.27. Кремниевая матрица с микромашинными отверствиями

Для удобства классификации таких отпечатков разработчики свели реакции всех сенсоров к местоположению одной точки на графике. Присутствие сладкой компоненты, например, смещает точку к верхней левой вершине дисплея, кислой компоненты – к верхней правой вершине, горький или соленый привкус смещает точку в нижнюю область и т. д. Человек, освоивший работу с прибором, без особого труда может предсказывать примерный вкус тестируемого продукта уже по одному местоположению точки на графике.

«Электронный язык» позволяет определить концентрацию различных веществ, таких как хинин, лейцин, кофеин, хлористый натрий, молочная, лимонная и другие кислоты, аспартам, ацесульфам калия, некоторые полисахариды и аминокислоты, глютамат натрия.

Одно из возможных применений «электронного языка» – многокомпонентный анализ жидкостей, подобных плазме крови. Система может осуществлять количественное определение различных ионов, включая те, определение которых другими методами затруднено, например, бикарбонат и фосфат.

В целом же компьютерное моделирование химических органов чувств человека переживает в настоящее время эпоху расцвета.

# Литература к разделу 5

5.1. http://www.nanonewsnet.ru/news/2007/sensory-na-osnove-uglerodnykh-nanotrubok-sposobny-opredelyat-rn-rastvora.

5.2.http://www.nanometer.ru/2007/09/15/11898442303532\_4311.html.

5.3. http://www.nanometer.ru/2007/08/31/sensor\_3984.html.

5.4. http://www.nanometer.ru/2007/06/22/carbon\_nanotube\_3629.html.

5.5. http://www.nanometer.ru/2007/10/09/carbon\_nanotube\_4806.html.

5.6. Ning Shao, EricWickstrom, Balaji Panchapakesan, "Nanotube–antibody biosensor arrays for the detection of circulating breast cancer cells", Nanotechnology, 2008, v. 19, No 46, art. 465101 (11 pages).

5.7. http://www.nanometer.ru/2007/07/19/carbon\_nanotube\_3821.html.

5.8. http://www.eurekalert.org/2008-06pub\_releases//ru-nab061308.php.

5.9. http://www.eurekalert.org/2007-11pub\_releases//nsf-wsr110107.php.

5.10. http://www.livescience.ru/2007 -10 content/view /769/228.

5.11. http://www.physorg.com/2007-05news98551391.html.

5.12. http://www.livescience.ru2006-05 /content/view/420/228.

5.13. http://www.livescience.ru/2005-11content/view/411/228.

5.14 http://www.livescience.ru/2005-10content/view/408/228.

5.15. http://www.livescience.ru/2005-06content/view/403/228.

5.16. Шмырева А. Н., Мельниченко Н. Н. Сенсорные системы с примене-

нием нанопористого кремния // Электроника и связь.– 2006.–Ч.1.–С.17 - 22. 5.17. Стародуб Н. Ф., Стародуб В. М. Биосенсоры на основе фотолюминесценции пористого кремния. Применение для мониторинга окружающей среды // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2005. – № 1. – С. 63-74.

5.18. Свеженцова Е.В., Мельниченко Н.Н., Шмырева А.Н. Применение нанопористого кремния в биохимических и биологических сенсорах // Материалы IV Международной научно - технической конференции. – Москва (Россия). – 2006. – С. 254-257.

5.19. Agarwal V. et al. Analysis of the shape of PL spectra and its temperature dependence in self-supporting porous silicon // Phis. Stat. Sol. – 2000. – Vol. 182. – P. 385-388.

5.20. L.Caballero et al Experimental Evaluation of P Gettering Process Step on Light Induced Degradation in CZ-Si // Proc. of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Paris (France). – 2004. – P. 512-515.

5.21. Knobloch I., Glunz S.W., Biro D., Wartaw., Schaffer E and Wettling W. Solar cells with efficiency above 21 to processed from Czochralski grown silicon // Proc. Conf. Record 25 th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. – Washington (USA). – 2004. – P. 405-408.

5.22. Kulyk S.P., Melnichenko M.M., Sveshentsova K.V., Shmyryeva O.M. Investigation of the nanostructured Surface of single- crystal silicon by the method

of scanning tunnel spectroscopy / Modern Research and Educational Topics is Microscopy. – 2007. – P.550-559.

5.23. Пат. 6117 Украина, МКИ Н01 L 51/30 Фотоприймач ультрафіолетового діапазону /Шмирєва О.М., Смертенко П.С., Наумов В.В., Мельниченко М.М. – № 20040907889; Заявл. 28.09.2004; Опубл.15.04.2005, Бюл. № 4. – 4 с:1ил.

5.24. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. - М.: Техносфера, 2005. – 588 с.

5.25. Шмырева А.Н., Коваль В.М., Ю.В.Ясиевич, Рудой Б.А., Душейко М.Г. Тонкопленочный нанокристаллический кремний, легированный иттрием, и гетероструктурные преобразователи на его основе // Материалы VI Международного российско – украинского семинара «Нанофизика и наноэлектроника». – Киев. – 2007.

5.26. Shmyryeva A.N., Rudyy B.A. Morphologically nanostructured PV - converters // International conference of the physics, chemistry and engineering of solar cells (SCELL-2004). – 2004. – Badajos (Spain). – P.27.

Украина). - 2005. – С.120-121.

5.27. Коваль В. М., Шмырева А. Н. Гетероструктурные преобразователи на основе нанокристаллического кремния // Радиотехника. – 2006. – Т.145. – С. 57-61.

5.28. Шмырева А.Н. Фотоэлектрические преобразователи // Электроника и связь. – 2005. - Ч.2. – С. 56-64.

5.29. Стародуб Н. Ф., Стародуб В. М. Биосенсоры на основе фотолюминесценции пористого кремния. Общая характеристика и применение для медицинской диагностики // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2004. – № 2. – С. 63-83.

5.30. Shmyryeva A. N., Shembel E.M. Nano – crystalline silicon for biomedical intellectual sensor systems /Bionanotechnology. – 2007. – Florida: Taylor and Francis Group. – 644 p.

5.31. S.Glunz et al Production Experience and Lifetime Investigations of Industrially Fabricated P-type CZ-Silicon Solar Cells // Proc. of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Paris (France). – 2004. – P. 670-673.

## Раздел 6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Одним из альтернативных направлений развития электроники, которое позволяет реализовать многие ее функции с одновременным уменьшением размеров отдельных элементов является молекулярная электроника, изучающая электронные свойства молекулярных материалов и возможности их применения в электронике, как элементов и приборов для записи, хранения и передачи информации.

Основные свойства молекулярных материалов связаны с химическим строением молекул. Межмолекулярное взаимодействие (определяемое вандер-ваальсовыми силами) в этом случае оказывается гораздо более слабым, чем внутримолекулярное взаимодействие.

Таким образом, электроны оказываются, в основном, локализованными на молекулах, а не рассредоточены по кристаллической решетке. У макромолекул имеется одно бесспорное преимущество перед малоатомными неорганическими кластерами (металлическими, полупроводниковыми): постоянство состава и свойств, что предопределяет полную идентичность и отсутствие разброса параметров молекулярных элементов электроники. Следует отметить, что к молекулярным материалам могут относиться как неорганические, так и органические материалы, однако, последних существует намного порядков больше, поэтому чаще под молекулярными материалами понимают органические материалы [6.1].

Молекулярные материалы представляют собой системы с различной размерностью: молекулы в растворе – квантовые точки, длинные полимерные молекулы – квантовые проволочки, молекулярные пленки и слои типа графита – двумерные электронные системы, молекулярные кристаллы (кристаллы фуллеренов) – трехмерные системы. В этом смысле эти материалы представляют интерес в качестве естественных объектов для изучения физики систем различной размерности.

Основная проблема, которая должна быть решена в молекулярной электронике, связана с созданием подводящих проводников и их контакта с молекулой в заданном месте. Для этого можно использовать как ковалентные, так и ван-дер-ваальсовы связи. Первые дают очень прочное соединение, но затрудняют возможность самоорганизации структуры, состоящей из нескольких молекул. Вторые менее интенсивны, допускают самоорганизацию, но не обеспечивают надежного соединения в условиях комнатной температуры. Наиболее исследованной группой, образующей ковалентную связь с золотым электродом, является сульфурная группа – тиол.

Потенциально органические молекулы могут выполнять практически все функции, которые сейчас обеспечиваются твердотельной полупроводниковой электроникой. Главной целью является создание сложных молекулярных систем, реализующих одновременно несколько различных эф-

фектов, выполняющих сложную задачу. К задачам этого типа естественно, в первую очередь, следует отнести задачу создания универсального элемента памяти, как наиболее важной части любого информационновычислительного устройства.

### 6.1. Основы молекулярной электроники

В молекулярной электронике (МЭ) можно выделить два основных раздела: микромолекулярная и макромолекулярная электроника.

Молекулярная макроэлектроника изучает молекулярные материалы, используемые в электронике. К ним относятся органические изоляторы, полупроводники, металлы и сверхпроводники, пьезоэлектрики, органические магнитные материалы, нелинейные оптические материалы и др.

Биологические процессы часто сопровождаются переносом  $\pi$ - электронов на значительные расстояния вдоль определенным образом упакованных молекул. При определенных условиях сопряженные полимеры (т.е. полимеры с чередующимися двойными, тройными и одинарными углеродными связями) могут обладать проводимостью близкой к металлической. Ранее полиацетилен (ПА) был известен как черный непроводящий порошок.

В 1977 году было обнаружено увеличение проводимости ПА на 7...9 порядков при его окислении в парах йода (а также брома или хлора) и по аналогии с полупроводниками, такой процесс окисления был назван легированием. Дальнейшее изучение проводящих процессов в ПА привело к созданию модели, в которой проводимость связана не с движением внедренных между полимерными цепями ионов, а с движением в полимерной цепи неких заряженных частиц, (образованных зарядами, поставляемыми легирующей примесью) – солитонов и поляронов, способных свободно перемещаться по цепи.

От электронов и дырок эти частицы отличаются отсутствием спина и более низкой скоростью перемещения. Объемная проводимость этих материалов ограничена необходимостью прыжков заряженных частиц с одной цепи на другую (интерсолитонные прыжки), однако при близком взаимном расположении цепей (вытянутый ПА) объемная проводимость может быть близкой к проводимости меди при 300 К (в последнем случае носителями заряда являются электроны, а не солитоны). Легированные полимеры используются в настоящее время в качестве различных антистатических покрытий, электромагнитных экранов, в литографических процессах и др. В электрохимически легированных полимерах процесс легирования и делегирования может управляться внешним напряжением, что используется для создания легких аккумуляторных батарей. Одной из причин большого коммерческого потенциала проводящих и полупроводниковых полимеров является тот факт, что они могут быть произведены быстро, дешево и в больших количествах.

Кроме того, необходимо отметить ряд других применений молекулярных материалов в электронике, например: нелинейные оптические материалы как элементы оптического компьютера; пьезо- и пироэлектрики, которые применяются в качестве микрофонов и для звуколокации в воде и в медицинских УЗ приборах (поскольку скорость звука в органике сравнима со скоростью звука в водных средах); перспективным направлением является исследование органических магнитных материалов для создания легкого прозрачного магнита; интересная фотохимия полимерных материалов привела к развитию целой технической отрасли (батареи и аккумуляторы на основе полимерных материалов); широкое применение находят также термохромные молекулярные материалы (изменяющие цвет под действием температуры) [6.1].

### 6.2. Особенности молекулярной микроэлектроники

Функциональные возможности биологических объектов потрясают наше воображение, например, работа человеческого мозга, органов зрения и обоняния. Хотя в некоторых отношениях мозг и уступает современному компьютеру по скорости обработки информации, воспроизводимости и надежности, но превосходит по интеллекту, низкой потребляемой мощности, спонтанности, малым размерам. Наилучшими сенсорами до сих пор являются глаза и нос. Глаз способен детектировать отдельные фотоны, различать цвета, нос детектирует химические вещества в очень малых количествах (несколько молекул).

Преимуществом живых объектов является большой объем памяти, хранилищем информации является генетическая система. Так, молекула ДНК сохраняет  $10^{14}$  бит/см<sup>2</sup> или  $10^{21}$  бит/см<sup>3</sup> – поскольку размер молекулярного фрагмента  $10^{-7}$  см. Для сравнения лист бумаги – 100 бит/см<sup>2</sup>, интегральная схема –  $10^{6}$ - $10^{7}$  бит/см<sup>2</sup> при размере фрагмента интегральной схемы –  $10^{-4}$  см, голографическая среда –  $10^{10}$ - $10^{12}$  бит/см<sup>3</sup> (ограничение здесь связано с используемой длиной волны – 1 мкм) [6.2].

К основным преимуществам молекулярной электроники по сравнению с традиционной полупроводниковой электроникой можно отнести:

1. Линейный размер активного элемента, по крайней мере, на 3 порядка меньше.

2. Расположение молекулярных фрагментов строго детерминировано (как, например, в молекуле ДНК) в отличие от случайного распределения примесей в неорганических материалах.

3. Возможность трехмерной организации.
4. Уменьшение размеров до 1нм означает повышение быстродействия – теоретически до  $10^{-15}$  с. Заметим, что в ряде случаев более жесткие ограничения связаны с конечностью частоты молекулярных колебаний, ограничивающие время, в течение которого может происходить перестройка молекулы ( $10^{13}$ - $10^{14}$  c<sup>-1</sup>).

5. Наконец, важно отметить возможность многозначной логики и, соответственно, более эффективных способов обработки информации.

#### Молекулярные проводники.

Для создания молекулярной электроники необходимо, прежде всего, иметь материалы с высокой проводимостью. Как известно из теории твердого тела, металлическими свойствами могут обладать вещества с определенной зонной структурой, а именно, с частично заполненной верхней разрешенной зоной.

Схематическое изображение молекулярных орбиталей ароматических соединений с участием азота, в частности, пиридина ( $C_6H_5N$ ) и пиррола ( $C_5H_5N$ ), приведены на рис. 6.1.



Рис. 6.1. Структурное изображение соединений  $C_6H_5N$  (*слева*) и  $C_5H_5N$  (*слева*)

В молекуле пиридина свободные электронные пары атома азота не используются для дополнения ароматического кольца бензола, поскольку их орбитали лежат в плоскости молекулы и перпендикулярны орбиталям  $\pi$ -электронов, эти электроны считаются локализованными. В молекуле пиррола электронная пара азота лежит в плоскости перпендикулярной плоскости молекулы и участвует в  $\pi$ -электронной системе. В этом случае азот является донором электронов в электронное кольцо молекул бензола.

Рассмотрим донорные (NH<sub>2</sub>) и акцепторные (NO<sub>2</sub>) заместители к молекуле бензола (рис. 6.2). В молекуле анилина электроны добавляются в  $\pi$ электронную систему бензола из NH<sub>2</sub> группы, в нитробензоле – электроны из  $\pi$ -электронной системы бензола оттягиваются к NO<sub>2</sub> группе.



Рис. 6.2. Заместители к молекуле бензола: нитробензол – *a*, анилин – *b*, нитроанилин – *b* 

Нитроанилин является простейшей донорно-акцепторной молекулой, в которой электроны от донорного заместителя подаются к акцепторному заместителю. Молекулы с переносом заряда обладают большой поляризуемостью, большой нелинейной оптической восприимчивостью и используются в оптических устройствах. Донорно-акцепторная молекула была использована также при создании первого молекулярного выпрямителя [6.2].

#### Межмолекулярный перенос заряда.

Большинство органических материалов не имеет свободных носителей заряда и поэтому являются изоляторами. Однако можно рассмотреть ситуацию, когда органическое вещество образовано комбинацией двух типов молекул, одна из которых является электронным донором (легко окисляется), другая – акцептором (легко восстанавливается). При приближении этих молекул друг к другу электрон переносится с донорной молекулы на акцепторную, оставляя положительно заряженный катион. Акцепторная молекула приобретает электрон и становится анионом  $A + D \leftrightarrow A^- + D^+$ .

Эти дополнительные заряды уже не участвуют в молекулярных связях и могут перемещаться как электроны в металле, при этом заселяются пустые орбитали и частично освобождаются заполненные орбитали. Донорные и акцепторные молекулы удерживаются вместе силами электростатического притяжения. Вещества, образованные из таких комплексов, называются комплексами с переносом заряда (КПЗ). Наиболее изученным КПЗ является система с переносом заряда – тетратиафульвален (TTF) и акцептор электронов тетрацианхинодиметан (TCNQ). На основе этой системы изучено несколько сотен донорно-акцепторных комплексов.

Для молекулярных проводников важную роль играет форма молекул и их взаимная упаковка. Типично донорные и акцепторные молекулы имеют близкую к планарной форму: это облегчает их кристаллизацию в виде упорядоченных столбцов. На рис. 6.3 показаны схемы различных упаковок КПЗ: 1, 2 – чередующаяся упаковка, 3, 4 – упаковка отдельными столбцами, 5 – димерная упаковка, 6, 7 – упаковка с неорганическими противоионами.



Рис. 6.3. Схемы различных упаковок в кристаллах КПЗ (тёмный столбик – донор, светлый – акцептор)

Вдоль столбцов существует заметное перекрытие молекулярных орбиталей, что обеспечивает делокализацию дополнительных носителей заряда в этом направлении. При относительно высоких температурах комплекс TTF-TCNQ ведет себя как органический металл. При 300К проводимость составляет 500  $(Om \cdot cm)^{-1}$ , а при уменьшении температуры до 54К проводимость возрастает в 15 раз. Ниже 54К происходит структурный переход (переход Пайрлса) и материал становится полупроводником.

Металлическое поведение в более широкой области температур проявляют КПЗ с двумерной организацией. В некоторых из них при низкой температуре обнаружена сверхпроводимость.

Трехмерная кристаллическая структура обнаружена у КПЗ –  $K_3C_{60}$ . Кристаллическая структура  $K_3C_{60}$  – гранецентрированная кубическая решетка, Этот материал обладает сверхпроводимостью при  $T_c \sim 18$  К [6.1, 6.2].

#### Молекулярные сверхпроводники.

В соответствии с существующими представлениями сверхпроводимость обусловлена наличием заряженного Бозе - конденсата. Как известно, в случае Бозе-частиц в одном и том же состоянии может находиться любое количество частиц, так что при достаточно низких температурах происходит Бозе-конденсация в самое низкое по энергии состояние. При этом вся система описывается единой волновой функцией, а переход в другое состояние связан с затратами энергии. Однако электроны не являются бозонами, и для формирования бозе-частиц должна образоваться пара фермионов. Это может произойти, если один электрон поляризует решетку, понижая общую энергию, и другому электрону «выгодно» быть рядом, т. к. и его энергия уменьшится.

В модели Литтла рассматривалась модельная линейная макромолекула с особой структурой (проводящий полимер в центре с присоединенными сильно поляризуемыми боковыми группами, рис. 6.4). Такая молекула, в общем, должна содержать те же самые основные элементы, что и в проводящем металле.



Рис. 6.4. Гипотетическая сверхпроводящая макромолекула

Эта молекула может состоять из основной цепи атомов, соединенных сопряженными связями, к которой присоединены легко поляризующиеся боковые радикалы. Известно, что электроны вдоль цепи сопряженных двойных связей движутся также свободно, как в металле. Молекулы в боковых цепях (типа диэтилцианонидов) легко поляризуются, электроны в них могут свободно перемещаться с одного края молекул на другой край. Когда электрон проходит мимо каждой боковой цепочки, создаваемое им поле поляризует электронную оболочку боковых радикалов и индуцирует положительный заряд на конце радикала, ближайшем к цепи.

Эта поляризация несколько отстает от скорости движения электрона, поэтому при прохождении второго электрона она сохраняется. Второй электрон притягивается к областям положительного заряда и косвенно к первому электрону, т. е. при движении электронов вдоль этой молекулы могут образовываться пары. Спаривание происходит благодаря смещению электронов в боковых радикалах.

В соответствии с теорий БКШ температура сверхпроводящего перехода оценивается как:

$$kT_c = 1,13 \cdot h \nu \omega \cdot \exp\left(-\frac{1}{N_0 V}\right),$$

где: *ω*– фононная частота; *N*<sub>0</sub> – плотность состояний на уровне Ферми; *V* – потенциал, ответственный за спаривание электронов.

Тогда как  $N_0$  и V в случае молекулы имеют примерно те же значения, что и в металле (т. е. порядка атомной концентрации и атомной энергии, соответственно) в случае механизма Литтла фононную частоту hv нужно заменить на гораздо большие энергии электронных возбуждений в боковых цепях. Сверхпроводимость при высоких температурах возможна в таких системах, где притягивающее взаимодействие между электронами обеспечивается не фононами, а электронными возбуждениями.

Разумеется, в этой гипотетической модели не учтен ряд факторов, способных изменить основное заключение о возможности сверхпроводимости в органическом полимере, например, нестабильность Пайрлса, связанная с невозможностью существования металлической проводимости и сверхпроводимости в одномерной цепи. Кроме того, указанная модель относится к внутримолекулярному процессу, однако для практического осуществления сверхпроводимости необходимо, чтобы сверхпроводящее состояние было характерно и для межмолекулярных процессов.

Отдельно следует остановиться на механизме сверхпроводимости в фуллеренах. Было показано, что температура T<sub>c</sub> C<sub>60</sub> коррелирует с решеточным параметром гранецентрированной кубической решетки.



Рис. 6.5. Структура МдВ2

При этом  $T_c$  снижается с уменьшением расстояния между  $C_{60}$ , которое регулируется с помощью изменения состава или приложения высокого давления.

Интересно рассмотреть также недавно открытый сверхпроводник – диборид магния ( $T_c = 40$ K). Его структура показана [6.3] на рис. 6.5. Атомы бора (маленькие сферы) упакованы в плоскости, подобные графитовым, а атомы магния (большие сферы) располагаются в центре ячеек, сформированных бором.

Бор отличается от углерода только тем, что на внешней оболочке имеет один  $\pi$ -электрон вместо двух, т. е. он также способен образовывать молекулярные орбитали с делокализованными  $\pi$ -электронами. Атомы Mg отдают два внешних валентных электрона в слои сильно ковалентно связанных атомов бора, образуя квазиметаллический бор. Высокая температура сверхпроводящего перехода связана с высокими частотами фононов для легких атомов бора [6.3].

# Пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства.

Для промышленных, медицинских и других применений значительный интерес представляет возможность эффективного преобразования механической и тепловой энергии в электрическую. В настоящее время в этих целях широко используются сегнетоэлектрические керамики, позволяющие создать эффективные пьезоэлектрические и пироэлектрические преобразователи, генераторы высокого напряжения с помощью механических нагрузок, устройства поджигания газа, акселерометры, линии задержки, электромеханические фильтры, генераторы ультразвука и др.

ПВДФ – это сегнетоэлектрический полимер, диполи которого могут быть ориентированы внешним электрическим полем, причем эта поляризация сохраняется. Пьезоэлектрические полимерные пленки гибки и отличаются высокой механической прочностью.

Кроме того, они обладают низким акустическим импедансом, сравнимым с импедансом жидкостей и биологических тканей, малой диэлектрической проницаемостью и большой устойчивостью к влажному окружению. Благодаря этим свойствам ПВДФ обладает большой привлекательностью для создания гидрофонов и устройств УЗИ в широком диапазоне частот от 20 кГц до 10 ГГц. Сополимер винилидена флюоридатрифлюороэтилена (ВДФ-ТФЭ) обладает большим коэффициентом электромеханической связи, что дает лучшие перспективы для создания ультразвуковых преобразователей.

Известно, что пьезоэлектрический и пироэлектрический коэффициенты у ПВДФ значительно меньше, чем у сегнетоэлектрических керамик. Однако у ПВДФ значительно меньше диэлектрическая константа. В результате значение электрического напряжения, возникающего при той же механической нагрузке, у полимера оказывается выше, чем у сегнетоэлектрических керамик. Кроме того, близость значений акустического импеданса для полимера и воды обеспечивает лучшее акустическое согласование в случае медицинских и гидрофонических применений. Пироэлектрические полимеры удобно использовать для создания специальных детекторов – таких, как дешевые детекторные элементы и двумерные устройства отображения. На основе ПВДФ создаются технологии волоконных оптических сенсоров, основанных на взаимодействии света и акустических волн, распространяющихся в волокнах.

Пьезоэлектрические и пироэлектрические эффекты связаны с изменениями собственной поляризации диэлектрика при малых изменениях механических напряжений и температуры. Материал может быть пьезоэлектриком, пироэлектриком или сегнетоэлектриком, если он обладает асимметричной кристаллической структурой (нет центра инверсии). Из 32 кристаллических классов симметрии только 20 не имеют центра симметрии, и соответствующие материалы являются пьезоэлектриками. Из этих классов 10 обладают единственной полярной осью и обнаруживают спонтанную поляризацию (пироэлектрики). Ограниченная группа пироэлектриков является сегнетоэлектриками; материал является сегнетоэлектрическим, если в отсутствие электрического поля он имеет два или более состояния с различными ориентациями, переключение между которыми может осуществляться электрическим полем [6.3, 6.4].

Существуют несколько полимеров, в которых пьезо- и пироэлектрические эффекты начинают проявляться после формовки сильным электрическим полем. Однако до сих пор наилучшие результаты достигнуты для ПВДФ и некоторых его сополимеров (ВДФ-ТФЭ). ПВДФ – поликристаллический полимер на основе мономера (CH2-CF2)<sub>n</sub>. Этот мономер обладает дипольным моментом  $7 \times 10^{-30}$  Кл·м в направлении, перпендикулярном направлению цепи. Если бы можно было ориентировать мономеры – диполи идеально параллельно, то можно было бы достичь поляризации 0,1 Кл/м<sup>2</sup>. Однако степень кристалличности материала около 50%, и достигаемая поляризация порядка 0,065 Кл/м<sup>2</sup>, что подтверждает ее дипольную природу.

Таким образом, увеличение дипольного момента полимера способствует улучшению его пиро- и пьезоэлектрических свойств. При этом диполи должны выстраиваться электрическим полем, еще не приводящим к пробою полимера, и сохранять выстроенную конфигурацию после выключения поля (последнее достигается естественным образом, поскольку разворот длинных молекул затруднен).

На рис. 6.6 показаны две кристаллические орторомбические фазы ПВДФ. В α-фазе цепи упакованы таким образом, что их дипольные моменты направлены противоположно друг другу и общий дипольный момент равен нулю. При механическом вытягивании α-фазы при T ~ 100°C формируется β- фаза, имеющая орторомбическую структуру.

Хотя каждый кристаллит обладает дипольным моментом, общий дипольный момент равен нулю из-за хаотической ориентации кристаллитов.



Рис. 6.6. Проекции цепочек CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> на плоскость для двух кристаллических форм:  $\alpha$ -фаза – a;  $\beta$ -фаза –  $\delta$ 

С помощью внешнего электрического поля достигается выстраивание всех дипольных моментов и определенное направление поляризации, которое сохраняется после выключения поля.

Заметим, что пиро- и пьезоэлектрические параметры полимеров ниже, чем у сегнетоэлектрических керамик. Их преимуществом по сравнению с керамиками является малые плотность, диэлектрическая проницаемость и высокие допускаемые механические напряжения.

Пиро- и пьезоэлектрические эффекты наблюдались также в полимерах на основе винилидена-цианина (BDCN) и винилацетата (VCA) в аморфном состоянии. Аморфная структура делает эти полимеры более прозрачными, что позволяет рассчитывать на электрооптические применения. Однако обычно параметры этих полимеров хуже, чем у ПВДФ и (ВДФ-ТФЭ).

Необходимо искать новые материалы с механической прочностью полимеров и параметрами, сопоставимыми с параметрами сегнетоэлектрических керамик для применения в сенсорах микро- и наномасштабных размеров. С этой целью, в частности, создают композитные материалы на основе керамики и полимерных матриц [6.3, 6.4].

#### 6.3. Молекулярные органические магнетики

Как известно, все формы магнетизма (диамагнетизм, парамагнетизм, ферро-, антиферро- и ферримагнетизм, спиновые стекла и т.д.) связаны с магнитным моментом электрона, тогда как разнообразие возникает из-за различных типов взаимодействия указанных моментов. В этом отношении разработка молекулярных магнетиков – материалов, в которых не спаренные электроны связаны с дискретными молекулами – в сочетании с достижениями молекулярного синтеза, позволяющими размещать заданную молекулу в определенном месте, предоставила бы недоступные ранее воз-

можности управления взаимодействием элементарных моментов и производства новых магнитных материалов. Однако в настоящее время наука только пытается понять, как это можно сделать и эксперимент в основном сосредоточен на простейших целях: созданию объемных ферро- и ферримагнетиков [6.5].

Ожидается, что органические магнитные материалы будут обладать такими преимуществами как легкость, прозрачность, гибкость и способность переключаться под действием света (магнетооптика) или химического воздействия.

Необходимым условием для ферромагнетизма является наличие в веществе не спаренных локализованных спинов. Известны два типа полимерных магнетиков:

- комплексы органики с переходными металлами, в которых не спаренным спином обладают переходные металлы, а органическое окружение (лиганд) осуществляет взаимодействие спинов (непрямой или су-перобмен).

- органические материалы, в которых происходит ферромагнитное взаимодействие собственных не спаренных спинов.

Исследование органометаллических комплексов с основной химической формулой  $M(TCNE)_x$ , где M – элементы V, Fe, Mn, Co, N привело в 1991 году к созданию первого органического пленочного магнита, работающего при комнатной температуре. Далее в 1995 году была создана другая группа магнетиков на основе комплексов металлов с органикой – (CN)<sub>6</sub>, с общей формулой  $A[B(CN)_6]_k \cdot nH_2O$  (рис. 6.7). Для комплексов A-V, B-Cr достигнута температура Кюри 315К, для других комплексов – 370 К. Кристаллическая структура этих комплексов близка к кубической гранецентрированной решетке, так что они являются трехмерными ферромагнетиками. При этом они остаются диэлектриками, часто имеют интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра. Комплексы этого типа часто имеют голубой цвет, поэтому этот класс получил название «Prussian Blue – прусская голубая» по исходному названию органометаллической соли-красителя.

Механизмы спинового взаимодействия в молекулярных комплексах отличаются от известных для переходных металлов. Сильное межспиновое взаимодействие в комплексах может происходить на расстояниях слишком больших, чтобы его можно было приписать прямому взаимодействию наполовину заполненных d-орбиталей металлических ионов. В этих случаях взаимодействие происходит при посредстве лигандов и соответствующий механизм называется суперобменом. Классическим примером является ацетат меди – Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Его кристаллическая структура содержит пары изолированных друг от друга ионов меди, которые, тем не менее, сильно взаимодействуют при посредстве обмена, причем каждая пара формирует низколежащий по энергии синглет и более высокий триплет.



Рис. 6.7. Кристаллическая структура органометаллических комплексов A[B(CN)<sub>6</sub>]<sub>k</sub> (маленькие сферы – С и N)

Значительное пространственное разделение ионов меди (0,26 нм) исключает прямое взаимодействие атомных d-орбиталей. Очевидно, что наблюдаемое взаимодействие обеспечивается лигандами ацетата. Знак и сила взаимодействия при этом меняется от системы к системе, но, как и в случае прямого обмена, оно полностью зависит от симметрии «магнитных» орбиталей и их перекрытия. Если лиганд в органометаллическом комплексе сам по себе является свободным радикалом, то возможно ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие между спинами лиганда и металлического иона [6.5].

Известно утверждение Гейзенберга: ферромагнетизм не может наблюдаться в соединениях из легких элементов (т.е. элементов, не содержащих незаполненные d и f оболочки). Оно основано на том, что в легких элементах не спаренные спины связаны только с валентными электронами. Эти материалы, как правило, металлы.

Когда имеется система делокализованных электронов, они образуют Ферми газ, при этом минимум орбитальной энергии соответствует антипараллельному расположению спинов. Энергия, необходимая для параллельного выстраивания спинов значительно превышает возможный выигрыш за счет обменного спинового взаимодействия. Сейчас это утверждение опровергнуто, поскольку синтезировано несколько чисто органических полимерных ферромагнетиков, не имеющих примесей переходных металлов. Рецепт создания таких соединений был предложен ранее Матагой и Овчинниковым и известен под названием «топологические органические ферромагнетики».

Используя метод молекулярных орбиталей Хюккеля было показано, что большинство  $\pi$ -электронных систем с 2n  $\pi$ -электронами имеет n связывающих, дважды заполненных молекулярных орбиталей и n антисвязывающих, пустых орбиталей. Однако, если эти же атомы расположить другим образом (триметилметан и циклобутадиен), тот же метод расчета дает 2n-1 связывающих, 2n-1 антисвязывающих орбиталей и вырожденную пару не связывающих орбиталей. На последних орбиталях в соотвествии с правилом Гунда размещаются два электрона с параллельным спином. Чтобы такие соединения были стабильными, энергия вырожденных обиталей (триплетное состояние) должна быть ниже невырожденных (синглетое состояние).

Согласно расчетам, такая ситуация возможна в соединениях на основе триметилметана и (для фенильных радикалов) метакинодиметана. Далее Матага и Овчинников предположили, что органический магнит может быть получен, если такие радикалы связать в непрерывную сопряженную систему – полимер [6.3, 6.5].

В органических магнетиках наблюдается очень слабая магнетизация, несмотря на достаточно высокие значения температуры Кюри (в совершенных магнетиках температура Кюри должна коррелировать с магнетизацией). Объяснение этого факта состоит в несовершенстве полученных органических материалов, только малая часть которых обладает магнитными свойствами [6.5].

# 6.4. Молекулярные материалы для оптоэлектроники

Для модуляции фазы или амплитуды света необходимо модулировать коэффициент преломления материала, из которого выполнен оптоэлектронный прибор. Для этого используются материалы с нелинейными оптическими свойствами. Материалы с оптической нелинейностью второго порядка могут применяться для удвоения оптической частоты лазера и как электрооптические модуляторы, материалы с оптической нелинейностью третьего порядка – для различных фазовых сопряжений, оптической модуляции света и в нелинейных оптических волноводах.

В настоящее время интенсивно исследуются материалы с пониженной размерностью (квантовые ямы и точки) в связи с перспективностью их использования в качестве нелинейно-оптических материалов. Органические материалы (полимеры, олигомеры и отдельные молекулы) представляют собой естественные низкоразмерные системы, достаточно технологичные и относительно недорогие по сравнению с искусственно приготовленными неорганическими структурами.

Причины больших нелинейных оптических восприимчивостей в органических материалах лежат в большой поляризуемости облака  $\pi$ -электронов в сопряженных системах. Большое смещение заряда при малых приложенных полях приводит к нелинейному отклику, а, следовательно, и к модуляции коэффициента преломления. Кроме того, индуцированная та-

ким образом поляризация, будучи чисто электронной по природе, имеет время ответа порядка или меньше одной пикосекунды.

Кроме нелинейно-оптических, существуют органические фоторефрактивные материалы, которые используются для записи оптического изображения в голографии. Органические материалы, обладающие фотохромными свойствами, могут быть использованы для записи информации или как оптические триггеры, т.е. диапазон использования органических материалов очень широк.

Каждая молекула может рассматриваться как отдельный источник нелинейной поляризации, и, если расстояние между молекулами значительно меньше длины волны падающего света, то объемный нелинейный коэффициент представляет собой сумму молекулярных коэффициентов с некоторой коррекцией, учитывающей взаимную ориентацию молекул.

Примером молекулы, широко используемой для нелинейной оптики, может служить донорно-акцепторная молекула – паранитроанилин (p-NA). Донором здесь является NH<sub>2</sub> – группа, акцептором NO<sub>2</sub> – группа, обе группы связаны сопряженной углеродной системой (ароматическим кольцом). Структура молекулы для основного и возбужденного состояний и степень переноса заряда от донора к акцептору приведены на рис. 6.8.



Рис. 6.8. Структура молекулы паранитроанилина в основном и возбуждённом состояниях

Несмотря на то, что значения нелинейностей, достигнутые в настоящее время в органических материалах, еще не достаточно велики для их широкого использования, преимуществом органики являются малые коэффициенты поглощения при работе в нерезонансной области спектра и очень малые времена ответа [6.1, 6.5].

#### Фотохромные органические материалы.

К фотохромным материалам (ФХМ) относятся молекулярные материалы, изменяющие свои свойства (спектр поглощения и в отдельных случаях проводимость) под действием освещения. Они могут применяться для оптической обработки и хранения информации. В общем виде фотохромная реакция для отдельной молекулы выглядит таким образом:

$$A \xrightarrow{h\nu} B \\ A \xleftarrow{h\nu_1, \Delta} B$$

Молекула А переключается в состояние В при освещении квантом hv (для органики эта энергия часто находится в ультрафиолетовом диапазоне), молекула В может быть возвращена в исходное состояние нагревом  $\Delta$  или освещением другим квантом hv<sub>1</sub>, находящимся вблизи пика поглощения молекулы В (часто это видимый диапазон спектра).

В настоящее время функции хранения и записи информации выполняют магнитооптические диски, которые способны записывать  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>. Если для этих целей использовать пленку, содержащую ФХ молекулы, плотность записи информации может быть увеличена до  $10^{10}$  бит/см<sup>2</sup> за счет перехода в УФ область спектра (1 бит информации записывается на площади порядка  $\lambda^2$ ). Кроме того, в органической пленке можно разместить несколько типов ФХ молекул с разными спектрами поглощения, при этом с помощью различных лазеров можно записывать несколько бит на пиксель.

Другой пример применения ФХМ в области хранения информации – техника «спектрального выжигания дыр», позволяющая записывать более чем 10<sup>12</sup> бит/см<sup>2</sup>. Молекулы красителя добавляются в аморфную полимерную матрицу. Поскольку каждая молекула находится в собственном микроокружении, ее узкая полоса поглощения сдвинута.



Рис. 6.9. Метод «спектрального выжигания дыр»: *а* – неоднородно уширенна полоса поглощения до освещения; *б* – эта же полоса с двумя дырами после освещения лазером с двумя длинами волн

Таким образом, весь спектр поглощения пленки оказывается неоднородно расширен и состоит из узких полос поглощения от каждой молекулы. Если такую пленку облучить светом монохроматического лазера, в соответствующем месте спектра образуется дыра (поскольку поглотившая свет молекула «переключилась» и ее полоса поглощения уже находится вне неоднородно уширенной полосы) (рис. 6.9).

Это состояние может сохраняться достаточно долго при низкой температуре. Увеличение емкости записанной таким способом информации равно отношению ширины неоднородно уширенной полосы к ширине молекулярной полосы поглощения (при 77 К это отношение равно 100, при 1 К ~  $10^6$ ). Существует еще целый ряд способов записывать информацию на ФХ молекулах, в том числе, используя сканирующий туннельный микроскоп.

Существует 6 классов ФХ молекул, определяемых шестью механизмами перехода из А состояния в В. К ним относятся: перемещение водородной связи, диссоциация, димеризация, цис-транс изомеризация, циклизация, перенос заряда. Примеры переключения водородной связи и цистранс изомеризации показаны на рис. 6.10 и 6.11.



Рис. 6.10. Переключение водородной связи

Переход под действием света из цис- в трансформу в молекуле 11-цис-ретиналь происходит в человеческом глазу, а также в протеине (бактериородопсин) некоторых бактерий. Этот переход запускает сложный процесс в родопсиновом протеине, заканчивающийся нервным импульсом, переданным в мозг. После завершения цикла молекула возвращается в исходное цис-состояние. Процесс фотоизомеризации наблюдается еще в целом ряде молекул.



Рис. 6.11. Переходы из цис-формы в тран-сформу

Производные азобензена используются в качестве подложки в жидкокристаллических ячейках для ориентации директора. Под действием света подложка переходит из цис- в трансформу и направление директора жидкого кристалла меняется на перпендикулярное исходному (т. е. светом можно обратимо управлять ЖК ячейкой). Применение ФХ материалов в молекулярной электронике пока находится лишь в начальной стадии, но они имеют большие перспективы [6.5].

Жидкие кристаллы представляют собой органические молекулы с многими функциональными свойствами и широко используются в самых различных типах индикаторных устройств (дисплеи, мониторы), визуальных термодатчиках (изменение цвета от температуры) и др.

Термином жидкий кристалл (ЖК) обозначается мезофаза между твердым состоянием и изотропным жидким состоянием, при этом мезофаза сохраняет фундаментальные свойства присущие двум состояниям материи. ЖК, с одной стороны, обладает текучестью как изотропная жидкость, с другой стороны, сохраняет определенный порядок в расположении молекул (как кристалл).

В отдельных случаях мезофаза оказывается стабильной в широкой области температур, включая комнатную, тогда говорят о ЖК. Существует три основных типа жидких кристаллов: смектики, нематики и холестерики. Эти типы ЖК образуют в основном стержневыми молекулами, а сферические молекулы образуют другой тип ЖК – дискотики (рис. 6.12 и 6.13.).

Смектики получаются из слоистых кристаллов, в них сохраняется определенный порядок внутри слоев или между слоями, однако слои свободно перемещаются относительно друг друга (рис. 6.13, *б*), различают около 12 типов фаз смектиков [6.6].



Рис. 6.12. Химическая структура молекул, образующих жидкие кристаллы: *а* – стержневые молекулы, образующие ЖК – смектики и нематики; *б* – молекулы, образующие ЖК – дискотики



Рис. 6.13. Типы жидких кристаллов: а – нематик, б – смектик, в – дискотик

Нематики, более текучая фаза ЖК, не имеет слоев, а имеет только преимущественное направление (директор), в котором расположены длинные оси молекулы (рис. 6.13, *a*). Колонноидальный дискотик можно также отнести к смектикам.

Особого внимания заслуживают холестерики, получившие свое название от холестерола. Такая молекула имеет оптическую ось, вокруг которой может поворачиваться директор. Каждый срез холестерика имеет молекулярное устройство типичное для нематика (с одним направлением директора), при переходе от одного слоя к другому директор постепенно вращается, создавая уникальную спиральную структуру (рис. 6.14). Показаны оптическая ось молекулы, направление директора и шаг винта – p, (расстояние, на котором директор поворачивается на 360°). Длина волны света, который отражается от ЖК холестерика  $\lambda = np$ , где n – коэффициент преломления. Часто эти длины волн располагаются в видимом диапазоне.

Важным свойством холестерика является зависимость шага винта от температуры, т. е. зависимость от температуры длины волны отраженного света. Более высокие температуры соответствуют голубому цвету, более низкие – красному. В определенном диапазоне температур это изменение обратимо. Эти материалы используются в качестве термометров, чернил, меняющих цвет, для создания термической карты различных объектов, например, микросхем [6.10, 6.11].

Несмотря на большое число возможных применений ЖК, основное их использование связано с электрооптическими (ЭО) приборами. Для таких применений ЖК (нематик) должен обладать четырьмя необходимыми свойствами, а именно: поверхностным упорядочением, переориентацией директора электрическим полем или диэлектрической анизотропией, вращением плоскости поляризации света или оптической анизотропией и ориентационной эластичностью (способностью молекул к различным поворотам).



Рис. 6.14. Спиральная структура холестерика



Рис. 6.15. Вращение плоскости поляризации в ЖК кювете

Рассмотрим эти свойства.

1. Поверхностное упорядочение. Обычно ЭО дисплей представляет собой стеклянную кювету толщиной меньше 20 мкм, в которую помещен ЖК. Направление директора ЖК может быть задано обработкой поверхностей кюветы таким образом, чтобы молекулы ЖК выстраивались в определенном направлении параллельно плоскости кюветы или перпендикулярно к ней. Один из способов обработки поверхности заключается в нанесении на нее тонкого слоя твердого полимера и последующего «натирания» его в одном направлении.

2. Диэлектрическая анизотропия ЖК может быть записана как разность диэлектрической проницаемости в направлении параллельном директору и перпендикулярном ему  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$ . Если директор выстраивается параллельно полю, то  $\Delta \varepsilon > 0$ .

3. Оптическая анизотропия связана с анизотропией коэффициента преломления – n, или двулучепреломлением. Это означает, что материал имеет два значения п для направлений поляризации света параллельно и перпендикулярно директору, разница между ними  $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$  является мерой оптической анизотропии. Для работы ЖК - дисплея эта величина должна быть  $\Delta n > 0,2$ .

4. Ориентационная эластичность необходима для обеспечения поворота молекул при приложении поля и возврата их в исходное положение после выключения поля. Это свойство описывается эластичными константами наклона, закручивания и изгиба.

Используя различные ориентации директора (изначально с помощью поверхностного упорядочения, затем с помощью приложения электрического поля) можно сконструировать простейший электрооптический модулятор. При этом верхнюю и нижнюю поверхность кюветы натирают в перпендикулярных направлениях, так что директор ЖК поворачивается от верха кюветы к низу на 90°, таким образом, вращая плоскость поляризации (рис. 6.15.) Контраст изображения достигается с помощью скрещенных поляроидов. В скрещенных поляроидах эта ячейка выглядит светлой [6.6, 6.7].

### Органические светодиоды.

Целью многих современных разработок в этой области является создание дешевых цветных дисплеев и источников освещения. В настоящее время на освещение (лампы накаливания, флуоресцентные лампы) тратится 20% производимой электроэнергии. Светодиоды (СД) должны изменить ситуацию, сберегая 50% электроэнергии. СД можно изготовить из неорганических веществ (Si, GaAs, GaP, GaAs/AlGaAs, GaInN, GaN), а также из органических материалов (молекул и полимеров). Органические светодиоды – ОСД (OLED) появились относительно недавно, но уже достигли эффективности преобразования сравнимой с лучшими неорганическими СД. Развитие ОСД связано с их возможным применением в плоских цветных дисплеях. В частности, фирмой Кодак сообщается о дисплеях с активной матрицей, состоящей из тонкопленочных транзисторов (поли-Si) и ОСД. Эти дисплеи оказываются тоньше и экономичнее, чем жидкокристаллические [6.7].

Органические светодиоды можно разделить на два класса OMLED и PLED. Термином молекулярный светодиод – OMLED обычно обозначают светодиод, из низкомолекулярных соединений, а PLED – на основе высокомолекулярных полимеров [6.5, 6.8].

Развитие исследований органической электролюминесценции относится к 1980 г. (работы Tang, Van Slyke), когда была обнаружена эффективная электролюминесценция пленки Alq3, помещенной между дырочным транспортным слоем ароматического диамина (TPD) и электронным транспортным слоем (PBD) (рис. 6.16) [6.8].

Все слои наносятся с помощью вакуумного напыления. Оксид индий-олова (ITO) использовался как прозрачный электрод с высокой работой выхода, инжектирующий дырки, а слой Mg-Ag (или другие металлы с малой работой выхода) как электрод, инжектирующий электроны. К настоящему времени в этой области было выполнено очень много исследований, особенно в Японии, и современные молекулярные СД работают при низких напряжениях 2,5-3 В, имеют внешний квантовый выход несколько процентов и яркость 100 кд/м<sup>2</sup> [6.8].



Рис. 6.16. Структура молекулярных соединений, используемых в молекулярных СД

Впервые сообщение об электролюминесценции сопряженных полимеров появилось в 1990 г. на структуре прозрачный электрод – ITO/PPV/A1 (рис. 6.17). Для улучшения инжекции электронов использовали металл с меньшей работой выхода, например, Са.



Рис. 6.17. Структура – а и зонная диаграмма – б однослойного полимерного СД

Кроме PPV в полимерных СД используется ряд других полимеров, в том числе и растворимые (рис. 6.18). Полимерные СД имеют эффектив-

ность преобразования от 4 до 20%, что сравнимо с соответствующими параметрами кристаллических светодиодов, и излучают во всем видимом диапазоне, смеси полимеров могут излучать белый свет.



Рис. 6.18. Полимеры, используемые для создания СД, и поперечное сечение полимерного светодиода

В настоящее время разработаны светящиеся дорожные знаки, плоские дисплеи в различных приборах. В ближайшее время, по-видимому, станут реальностью плоские ТВ экраны на основе полимерных СД, внутренние стены помещений, светящиеся белым светом, и многое другое.

Причины большого коммерческого потенциала органических СД (как молекулярных, так и полимерных) следующие: они могут быть произведены быстро, дешево и в больших количествах; с помощью добавления красителей могут работать во всех областях спектра; низкие рабочие напряжения – до 10 В; широкий угол обзора (по сравнению с ЖК мониторами); быстрый фотоответ; легкость конструкции; высокая эффективность излучения.

# 6.5. Функциональные устройства молекулярной электроники

Следующая по сложности задача – сконструировать молекулярные переключатели и ячейки памяти, физической основой которых могут быть различные бистабильные системы, построенные на базе органических молекул.

Соединение звеньев с акцепторными и донорными свойствами через промежуточную связывающую группу создает молекулу с вентильными свойствами, подобными полупроводниковым диодам. С появлением зон-

довых микроскопов удалось через тиоловые группы подсоединиться к отдельным полиароматическим молекулам с помощью нанометровых золотых электродов.

Для создания легких и гибких полимерных фотодиодов и солнечных элементов необходимо, чтобы полимерная структура обладала высоким коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК области спектра, соответствующей солнечному спектру, и высокой эффективностью разделения зарядов (время разделения зарядов должно быть меньше времен их излучательной и безизлучательной рекомбинации).

На рис. 6.19 показан полимерный многослойный солнечный элемент, содержащий производную полифенилевинилена в качестве донорного слоя и производную политиофена в качестве акцепторного слоя. Эффективность преобразования η ~ 4,8%.



Рис. 6.19. Производная полифенилевинилена (MEN-CN-PPV) – а и производная политиофена (POPT); многослойный солнечный элемент – б

Известны однослойные приборы, фоточувствительный слой которых содержит однородную смесь органических веществ (например, C<sub>60</sub> в полимерной матрице). При этом C<sub>60</sub> проявляет себя как слабый акцептор, а полимер как слабый донор, что обеспечивает эффективное разделение генерируемых зарядов. Сообщается также об изготовлении эффективных фотоэлектрических преобразователей из смеси донорных и акцепторных полимеров; полосы поглощения полимеров подбираются таким образом, чтобы спектр поглощения смеси был близок к солнечному,  $\eta \sim 5\%$ . Такие материалы можно рассматривать как объемные донорно-акцепторные гетеропереходы [6.9].

#### Полимерные транзисторы.

Первый полевой транзистор на основе полиацетилена (ПА) был создан в 1980 году, его структура и характеристики показаны на рис. 6.20 [6.1]. Он состоял из неорганических контактов, оксидного слоя, полупроводниковым слоем был транс-ПА р-типа. Сопоставляя полученные характеристики с теоретическими можно получить важный параметр полимера, который характеризует его быстродействие – подвижность инжектированных носителей ( $\mu$ ). Для первого транзистора значения  $\mu$  были достаточно малы  $\mu \sim 10^{-4} - 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с и частота переключения ~  $\mu/L^2$ , где L – длина канала, составляла 100 кГц. Особенностью данного транзистора является его способность модулировать оптическое пропускание (поскольку при инжекции дырок возникает солитонная полоса поглощения).



Рис. 6.20. Полевой транзистор на основе полиацетилена, его вольт-амперная характеристика и спектр поглощения в зависимости от электрического смещения

В 1994 году был создан полностью полимерный транзистор. Технология его изготовления очень дешева и проста, она основана на технике «spin coating» – капля полимерного раствора помещается на подложку, которая быстро вращается, формируя тонкую полимерную пленку. Далее применяется либо печатная технология, либо фотолитография. На рис. 6.21 показан процесс создания полностью полимерного транзистора на основе полианилина (PANI) и его характеристики [6.5].



Рис. 6.21. Процесс создания и характеристики полностью полимерного транзистора на основе полианилина

Проводящий слой PANI нанесен на гибкую полимерную подложку. Освещение УФ светом через маску проводящей пленки PANI приводит к изменению сопротивления на одиннадцать порядков и созданию проводящих путей в изолирующей матрице, которые используются в качестве электродов транзистора. Вольт-амперные характеристики приведены для транзистора с длиной канала 1 мкм и подвижностью носителей заряда  $\mu \sim 3 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с. Для увеличения подвижности и улучшения характеристик транзисторов в этой же технологии используют сочетание различных полимеров (рис. 6.22). Политиофен-винилен (PTV) наносится как полупроводниковый слой (50 нм) и поливинилфенол (PVP) как базовый диэлектрик (250 нм).



Рис. 6.22. Полностью полимерный транзистор

Компанией Philips уже изготовлен полностью полимерный чип площадью 27 мм<sup>2</sup> с минимальным размером элемента 5 мкм. Скорость обработки информации с помощью таких интегральных схем составляет 10...100 бит/с. Этот параметр пока мал, чтобы использовать такие схемы в компьютерах, однако достаточен для использования в кодовых замках, электронных ярлыках для товаров в магазинах и др. [6.5].

Классификацию молекулярных переключателей можно представить в виде двумерной сетки, по горизонтали у которой отложены переключающие факторы (нагрев, освещение, электрическое напряжение, магнитное поле и т.д.), а по вертикали – переключаемое свойство (проводимость, намагниченность, поляризация и т.п.). В узлах сетки находятся молекулярные переключатели различных типов.

Например, триггер выполнен на катенановой молекуле, которая представляет собой два кольца, сцепленных между собой и способных менять положение друг относительно друга. Подключение электрического напряжения той или иной полярности величиной -1,5 ...+2 В приводит к повороту одного из колец на  $180^{\circ}$ , а затем на  $360^{\circ}$ . Молекула устойчива в обоих положениях при отсутствии напряжения и может выполнять как функцию переключателя, так и функцию ячейки памяти.

Хотя теоретические основы молекулярной электроники уже достаточно хорошо разработаны и созданы прототипы практически всех элементов электронных схем, однако на пути реального построения «молекулярного компьютера» встают значительные сложности. Внешне очевидная возможность использования отдельных молекул в качестве элементов электронных устройств оказывается весьма проблематичной из-за специфических свойств молекулярных систем и требований, предъявляемых к таким элементам.

Молекулярные устройства можно использовать в качестве селективных сенсоров, реагирующих только на определенный тип молекул. Такие сенсоры необходимы в экологии, промышленности, медицине. Сенсор из органических молекул значительно легче вживлять в организм человека с целью контроля за его состоянием.

Большой интерес к молекулярной электронике вызван не только перспективами построения новых устройств, но и широкими возможностями развития новых технологий.

# Литература к разделу 6

6.1. Агринская Н. В. Молекулярная электроника: Учеб. пособие.

СПб.:СПбГПУ, 2004. – 110 с.

6.2. Рамбиди Н. Г., Замалин В. М. Молекулярная микроэлектроника: истоки и надежды. – Сер.:ФИЗИКА,1985. – 64 с.

6.3. Farges J., ed. Organic conductors: fundamentals and applocations. – CRC Publisher, 1994. – 872 p.

6.4. Kawai H. The Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) // Jpn. J. Appl. Phis. – 1969. – Vol. 8. – P. 975–976.

6.5. Bar-Cohen Y., ed. Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles. – SPICE Press, 2001. – 584 p.

6.6. Sommer-Larsen P., Korbluh P. Polymer actuators // SRI International. – Memo Park, CA, USA, 2002. – P. 25–32.

6.7. Mai T., Chung M. Electroactive polymer actuators and devices // Smart Structures and Materials. – 2001. – Vol. 3, №5. – P. 106–116.

6.8. Petty M. C., Bruce M. R., Bloor G. D. Introduction to Molecular

Electronics.– Oxford University Press, London, 1995. – P. 367.

6.9. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. – М.:Мир, 1980. – 344 с.

6.10. Титов В. В., Севостьянов В. П., Кузьмин Н. Г. Жидкокристалличские дисплеи: строение, синтез, свойства жидких кристаллов. – Минск.:НПОО «Микровидеосистемы», 1998. – 238 с.

6.11. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов: в 2 т / Под ред. Д. Шмелы. Пер. с англ. – М.:Мир, 1989. – 387 с.

6.12. Printed Organic and Molecular Electronics /ed.by D.Gamota et al.// - Boston: Kluwer Academic, 2003. – 720 p.

6.13. Groser K et al. Nanoelectronics and Nanosystems.- Berlin Springer-Verlag, 2004. – 281 p.

6.14. Зайцев В., Шилова А. Молетроника // Наука и жизнь, 2000. – №12. – С. 57–62.

# Раздел 7. НАНОБИОЭЛЕКТРОНИКА

Нанобиоэлектроника – новая область научного познания, интегрирующая достижения наноэлектроники и молекулярной биологии. Область исследования – технологии создания вычислительных элементов, основанных на использовании молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и рибонуклеиновой кислоты (РНК), белков и биомембран.

Многие биологические материалы классифицируются как наночастицы. Размеры белков обычно находятся в диапазоне 4-50 нм, а вирусов – от 10 до 200 нм. Строительные блоки белков, состоящие из 20 аминокислот, размером около одного нм каждый, и при формировании молекулы белка эти аминокислоты последовательно соединяются друг с другом прочными пептидными химическими связями. В результате изгибов и сворачивания полипептидные наноцепи упаковываются в сравнительно небольшой объем, соответствующий полипептидной наночастице с диаметром в диапазоне 2...500 нм.

Так, главный компонент соединительной ткани, несущей нагрузку (кости, сухожилия, связки, роговица глаза), – коллаген размером 1 нм свивается в тройную спираль (2 нм) и составляет 21-50% всех белков в тканях млекопитающих.

Нанометровый диапазон размерности присущ многим биологическим структурам. ДНК имеет структуру упакованной наноцепи, в которой две нуклеотидные наноцепи закручены друг вокруг друга с периодом 3,4 нм и диаметром 2 нм.

В каждой живой клетке располагается миниатюрный механический вычислитель, способный решать сложнейшие задачи с высокой скоростью и высокой степенью надежности.

Молекула ДНК обладает важными для создания электронных устройств свойствами: самовоспроизводимостью, возможностью копирования и самосборки. Биологические молекулы могут обладать диэлектрическими, металлическими, полупроводниковыми и даже сверхпроводящими свойствами. На их основе могут быть созданы: нанобиотранзисторы, нанодиоды, логические элементы, наномоторы, другие приборы нанометрового масштаба. В области электроники биотехнология может быть использована для создания улучшенных типов биосенсоров и новых приводящих устройств, называемых биочипы (см. раздел 5). Появляется новый тип полупроводников, проводящую функцию в которых осуществляют молекулы белков. Такие ферментные системы работают с большей скоростью, чем кремниевые полупроводники. Биочипы имеют небольшие размеры, надежны и способны к самосборке.

В последние годы были проведены исследования, сконцентрированные на понимании явлений переноса между биологическими материалами и электронными системами. Объединение биоматериалов с металлическими или полупроводниковыми частицами, фуллеренами или углеродными нанотрубками порождает новый класс материалов для создания уникальных электронных или оптических систем. Многие учёные уверены, что на основе структур из ДНК-нанотрубок в ближайшем будущем можно будет производить в массовом порядке гибкие полупроводниковые структуры для фотометрии, фотоэлектрической энергетики, гибкие сенсорные дисплеи, уникальные биомедицинские устройства и многое другое.

Сочетание биомолекул с нанообъектами найдёт применение в различных дисциплинах. В свою очередь, последние исследования открыли путь к использованию наноэлектродов, нанообъектов и наноинструментов в живых клетках и тканях, как для фундаментальных биофизических исследований, так и для обнаружения межклеточной передачи сигналов. Другое направление исследований базируется на функциональных связях элементов нейронной обработки сигналов и электроники, с целью создания интерфейсов искусственного интеллекта и будущих информационных систем.

# 7.1. Предпосылки для создания ДНК- компьютеров, наномеханических моторов и вычислительных устройств

Прогресс в биохимии и молекулярной биологии обеспечил достаточный фундамент для того, чтобы взглянуть на генетические последовательности не только как на объект изучения, но и как на материал для разработки различных устройств.

Структура ДНК позволяет выполнять две важнейшие функции: кодирование белков и самоудвоение. Закодированная в ДНК информация определяет набор белков, доступных для синтеза, а процесс самоудвоения обеспечивает присутствие точных копий молекулы ДНК в новых клетках, а значит, и стабильность вида.

Молекулы РНК выполняют функцию основного механизма, который обеспечивает считывания информации с ДНК и синтез белков. Существует несколько десятков групп молекул РНК, имеющих различные функции. К основным следует отнести молекулы, осуществляющие идентификацию участков ДНК, содержащих информацию фиксированного типа, считывание информации с ДНК, транспортировку, временное хранение информации, сборку белков.

Достаточно хорошо изучены процессы образования слабых связей, основанные на принципе комплементарности Уотсона–Крика, процессы рестрикции и сшивки, белковые механические процессы, которые могут быть использованы при разработке новых устройств.

Согласно модели Уотсона-Крика ДНК обычно образует спираль из двух нитей нуклеотидов. Нуклеотид представляет собой комбинацию са-

хара (дезоксирибозы), фосфата и одного из четырех входящих в состав ДНК азотистых оснований: аденина (А), тимина (Т), гуанина (G) и цитозина (С). При этом основание А одной цепи может соединяться водородными связями только с основанием Т другой цепи, а основание G – только с основанием С. Связь С-G сильнее, чем А-Т. Пары С-G и А-Т называют комплементарными, а нуклеотиды, входящие в них, парными. То есть, имея одну из цепей ДНК, всегда можно восстановить строение второй. Благодаря этому фундаментальному свойству ДНК, получившему название комплементарности, генетическая информация может точно копироваться и передаваться от материнских клеток к дочерним. В каждой нити нуклеотиды соединены сильными связями. Нуклеотиды, как из одной нити, так и из разных, склонны также образовывать слабые связи. Молекулы ДНК стремятся принять именно такой вид. В качестве механизма, объясняющего это стремление, используется принцип минимизации свободной энергии. Согласно этому принципу каждый нуклеотид имеет три степени свободы. Две степени свободы предназначены для образования сильных связей, а третья – для слабой связи. Если хотя бы одна степень свободы не участвует в связи, то нуклеотид обладает свободной энергией.

Свободная энергия необразованных сильных связей существенно больше свободной энергии комплементарных связей. Для последовательности с уже сформированными сильными связями общая свободная энергия является суммой свободных энергий отдельных некомплементарных участков.

Энергия некомплементарного участка зависит от типа некомплементарного участка, его размеров и от последовательности нуклеотидов, образующей некомплементарный участок. Молекулы, обладающие ненулевой свободной энергией, стремятся к уменьшению этой энергии за счет образования новых комплементарных связей. Слабые связи нестабильны. Поэтому в процессе минимизации свободной энергии может произойти разрыв уже существующих слабых связей, если новая конфигурация слабых связей обеспечивает меньшую свободную энергию [7.1].

Использование этого принципа позволяет перемещать цепочки нуклеотидов за счет их внутренней свободной энергии, не привлекая какуюлибо внешнюю энергию.

Для различных манипуляций над ДНК-молекулами используются различные ферменты. ДНК-молекулы под воздействием ферментов могут выполнять такие базовые операции, как разрезание, копирование, вставка и др. Все операции над ДНК-молекулами можно производить параллельно и независимо от других операций, например, дополнение цепочки ДНК осуществляется при воздействии на исходную молекулу ферментов - полимераз. Для работы полимеразы необходимо наличие одноцепочечной молекулы (матрицы), определяющей добавляемую цепочку по принципу комплементарности, праймера (небольшого двухцепочечного участка) и свободных нуклеотидов в растворе. Существуют полимеразы, которым не требуются матрицы для удлинения цепочки ДНК. Например, терминальная трансфераза добавляет одинарные цепочки ДНК к обоим концам двухцепочечной молекулы. Таким образом можно конструировать произвольную цепь ДНК.

За укорачивание и разрезание молекул ДНК отвечают ферменты – нуклеазы. Различают эндонуклеазы и экзонуклеазы. Последние могут укорачивать и одноцепочечные и двухцепочечные молекулы с одного или с обоих концов, а эндонуклеазы — только с концов. Разрезание молекул ДНК возможно под воздействием сайт-специфичных эндонуклеаз – рестриктаз, которые разрезают их в определенном месте, закодированном последовательностью нуклеотидов (сайтом узнавания). Разрез может быть прямым или несимметричным и проходить по сайту узнавания либо вне его. Эндонуклеазы разрушают внутренние связи в молекуле ДНК.

Сшивка – операция, обратная разрезанию, – происходит под воздействием ферментов – лигаз. «Липкие концы» соединяются вместе с образованием водородных связей. Лигазы служат для того, чтобы закрыть насечки, то есть способствовать образованию в нужных местах фосфодиэфирных связей, соединяющих основания друг с другом в пределах одной цепочки.

Еще одна операция над ДНК-молекулами – это модификация. Она используется для того, чтобы рестриктазы не смогли найти определенный сайт и не разрушили молекулу. Существует несколько типов модифицирующих ферментов – метилазы, фосфатазы и т.д. Метилаза имеет тот же сайт узнавания, что и соответствующая рестриктаза. При нахождении нужной молекулы метилаза модифицирует участок с сайтом так, что рестриктаза уже не сможет идентифицировать эту молекулу.

Копирование ДНК-молекул осуществляется в ходе полимеразной цепной реакции. Процесс копирования можно разделить на несколько стадий: денатурация, праймирование и удлинение. На первом этапе из одной молекулы образуются две, на втором – из двух молекул – четыре, а после п-шагов получается уже 2п молекул.

Еще одна операция, которую можно производить над ДНКмолекулами, – это секвенирование, то есть определение последовательности нуклеотидов в ДНК. Для секвенирования цепочек разной длины применяют различные методы. При помощи метода праймер-опосредованной прогулки удается на одном шаге секвенировать последовательность в 250-350 нуклеотидов. После открытия рестриктаз стало возможным секвенировать длинные последовательности по частям [7.2].

Наличие или отсутствие соответствующих ферментов в клетке определяет то, какие именно реакции происходят. Таким образом, управление удлинением, укорачиванием, рестрикцией, сшивкой осуществляется локально. Это позволяет, регулируя в клетке количество вспомогательных молекул, управлять данными реакциями извне и добиваться того, чтобы происходили только нужные нам реакции.

В клетках существует также родственная молекуле ДНК молекула матричной рибонуклеиновой кислоты (РНК). Она синтезируется специальным ферментом, использующим в качестве образца одну из цепей ДНК, и комплементарна ей. При этом формирование слабых связей подчиняется принципу минимизации свободной энергии. Поскольку РНК представляет собой одинарную последовательность, а не двойную, в живых организмах явления, связанные с минимизацией энергии для РНК, встречаются существенно чаще, чем для ДНК.

Исследования белков позволили выявить ряд интересных механических процессов, возникающих при взаимодействии белковых структур. В частности, для осуществления некоторых белковых процессов используются белковые моторы. Один из таких примеров - синтез АТФ, который осуществляется при помощи фермента АТФ- ситетазы. Установлено, что данный фермент - белок, предназначенный для синтеза или гидролиза молекул АТФ, а также для переноса протонов через мембрану клетки, чем обеспечивает оптимальный внутриклеточный рН цитоплазмы. АТФ- ситетаза преобразует потенциальную энергию, обусловленную протонным градиентом, в энергию химических связей. Соответственно, синтез АТФ осуществляется при помощи механической энергии, сообщаемой роторным мотором фермента АТФ-ситетазы [7.3]. По эффективности работы АТФ- ситетаза существенно превосходит все известные в природе молекулярные моторы.

Другой тип молекулярного мотора представляет флагеллярный мотор бактерий, которые вынуждены передвигаться в поисках лучших условий для жизни. Движущей силой для такого мотора является градиент протонов или ионов Na<sup>+</sup> на внешней мембране бактерий. Скорость вращения такого мотора может достигать нескольких тысяч оборотов за секунду [7.4].

Движущей силой мышц является известный молекулярный белок миозин. Миозин состоит из линейного участка, образованного двойной димерной спиралью и двух глобулярных головок. Последовательное взаимодействие головок белка с поверхностью, по которой он движется, и АТФ приводит к тому, что молекула «шагает» по поверхности, поворачиваясь на каждом шаге вокруг одной из головок, используя белковый «хвост» в качестве рычага [7.5].

Некоторые моторы используются для доставки соединений, необходимых для функционирования белков. Такие моторы расположены в различных частях клетки и существенно отличаются по своим функциям. Некоторые из этих моторов осуществляют сложные действия, состоящие из нескольких сотен шагов, а некоторые предназначены для выполнения одиночных действий. Белковые моторы существенно различаются не только по своим действиям, но и по массе.

# 7.2. Основные тенденции в области разработки устройств с использованием генетического материала

Интенсивно развиваются два основных направления, направленные на создание ДНК-компьютеров и ДНК наномеханических устройств.

Первое связано с разработкой высокопроизводительного вычислителя, функционирующего в лабораторных условиях. Второе нацелено на создание устройств, способных функционировать в биологической среде.

В рамках исследований по созданию ДНК-компьютеров получены весьма интересные теоретические результаты. В частности, разработаны теоретические модели ДНК-вычислений, в рамках которых значительно расширяется класс алгоритмических проблем, разрешимых за разумное время.

Первым устройством, построенным при помощи генетического материала, был ДНК-компьютер Адлемана. В 1994 году Леонард Адлеман, профессор университета Южной Калифорнии, продемонстрировал, что с помощью пробирки с ДНК можно весьма эффектно решать классическую комбинаторную «задачу о коммивояжере» (кратчайший маршрут обхода вершин графа). Классические компьютерные архитектуры требуют множества вычислений с опробованием каждого варианта. Метод ДНК позволяет сразу сгенерировать все возможные варианты решений с помощью известных биохимических реакций. Затем возможно быстро отфильтровать именно ту молекулу-нить, в которой закодирован нужный ответ [7.6].

Однако этот первый компьютер на базе ДНК далек от того, чтобы по быстродействию опередить компьютеры на базе кремниевых элементов. Компьютер Адлемана создал группу возможных ответов довольно быстро, однако создателю понадобились дни, чтобы выбрать из вариантов требуемый ответ. Еще один недостаток такого компьютера состоит в том, что для его работы требуется участие обслуживающего персонала.

В 2001 г. Шапиро создал реальный биокомпьютер, который состоял из молекул ДНК, РНК и специальных ферментов [7.7]. Молекулы фермента выполняли роль аппаратного, а молекулы ДНК – программного обеспечения. При этом в одной пробирке помещалось около триллиона элементарных вычислительных модулей. В результате скорость вычислений могла достигать миллиарда операций в секунду, а точность – 99,8%. Биокомпьютер Шапиро можно применять лишь для решения самых простых задач, выдавая всего два типа ответов: "истина" или "ложь". В проведенных экспериментах за один цикл все молекулы ДНК параллельно решали единственную задачу. Однако, потенциально они могут трудиться одновремен-

но над разными задачами, в то время как традиционные ПК являются, по сути, однозадачными.

Еще одним интересным направлением является создание клеточных компьютеров. Для этой цели используют бактерии, в геном которых пытаются включить некую логическую схему, которая могла бы активизироваться в присутствии определенного вещества [7.5]. Для вычислений также используют ферменты и специально закодированные молекулы ДНК. Такие ДНК-компьютеры потенциально должны превзойти по скорости и производительности распространенные сейчас кремниевые компьютеры, поскольку могут осуществлять множество параллельных вычислений и содержать огромное количество компонентов в микроскопическом пространстве.

Потенциал биокомпьютеров очень велик. По сравнению с обычными вычислительными устройствами они имеют ряд уникальных особенностей. Поскольку вычисления производятся путем одновременного вступления в реакцию триллионов молекул ДНК, они могут выполнять огромное количество операций в секунду. Вычислительные устройства на основе ДНК хранят данные с плотностью, в триллионы раз превышающей показатели оптических дисков. И наконец, ДНК-компьютеры имеют исключительно низкое энергопотребление.

Однако есть существенные затруднения при использовании ДНКкомпьютеров. Конструирование генетических последовательностей, используемых в ДНК-чипах, основано на методе, называемом секвенсинг гибридизацией [7.8]. Современные способы секвенирования (определения кодирующей последовательности) не совершенны: нельзя за один раз секвенировать цепочки длиной хотя бы в несколько тысяч оснований. Еще одна проблема – ошибки в вычислениях. Для биологов точность в 1% при синтезе и секвенировании оснований считается очень хорошей. Для информационных технологий она неприемлема: решения задачи могут потеряться, когда молекулы просто прилипают к стенкам сосудов; нет гарантий, что не возникнут точечные мутации в ДНК, и т. п. Со всеми этими проблемами ученые активно борются.

Так, уже достигнут прогресс в секвенировании ДНК – непрерывном и контролируемом перемещении полимера одноцепочечной ДНК через белковую нанопору с помощью фермента ДНК-полимеразы. Разработана технология, позволяющая осуществлять постоянное перемещение одноцепочечной ДНК, дающее непрерывный сигнал о прохождении цепочкой нанопоры в режиме реального времени [7.9].

На современном этапе быстро развивается направление по созданию ДНК наномеханических устройств. Молекулярные двигатели — наноразмерные машины, способные осуществлять вращение при приложении к ним энергии. Главной особенностью молекулярных моторов являются повторяющиеся однонаправленные вращательные движения, происходящие при подаче энергии. Для подачи энергии используются химический, световой метод, а также метод туннелирования электронов. Кроме молекулярных двигателей, создаются также наноэлектродвигатели, сходные по конструкции с макроскопическими аналогами, проектируются двигатели, принцип работы которых основывается на использовании квантовых эффектов.

Направление по созданию ДНК наномеханических устройств актуально не только с точки зрения возможности функционирования в живых клетках, но и потому, что именно оно может вывести на создание устройств, способных функционировать непосредственно в ДНК-компьютерах и нацеленных на оптимизацию их использования.

В большинстве случаев конструктивными элементами устройств являются либо молекулы, заимствованные из естественной среды, либо молекулы, специально синтезированные для этих устройств, либо некоторые комбинации того и другого. Дальнейшим логическим развитием устройства из большого количества независимых элементов стала идея использования самоорганизующихся наноструктур, поскольку в рамках этой модели устройство конструируется не как набор независимых молекул, а как единый механизм, в котором молекулы объединены при помощи межнуклеотидных связей [7.10].

Важным этапом было создание искусственных молекул ДНК, которые являются стабильными (не склонными к разрушению или изменению формы) и могут быть объединены в стабильные молекулярные конструкции. Такие молекулы называют наноузлами, а получаемые из них конструкции - нанорешетками.

Стабильность наноузлов и их склонность к образованию стабильных молекулярных конструкций позволяют рассматривать наноузлы в качестве «фигурных кирпичей» и дает возможность выйти на принципиально новый уровень абстракции в исследованиях.

В свое время обнаружение нуклеиновых кислот и аминокислот и понимание того, что все генетические соединения получены из них и свойства генетического материала зависят только от них, позволило рассуждать по модулю нуклеотидов и аминокислот, не вдаваясь в их химическое устройство. Соответственно появление наноузлов дает возможность вести рассуждения по модулю этих новых структур.

Современные исследования направлены на построение нанорешеток со сложной топологической структурой и разработку технологий, позволяющих из одинаковых нуклеотидных последовательностей получать нанорешетки с различной топологией.

В частности, в рамках исследований, связанных с изменением топологической структуры последовательностей ДНК и РНК, обнаружены молекулы ДНК топоизомеразы, которые позволяют осуществлять такие изменения формы нанорешеток, которые невозможно осуществить без разрыва уже существующих связей. Топоизомеразы – класс ферментовизомераз, которые влияют на топологию ДНК. Классификация ферментов основана на механизме их действия на молекулу ДНК: к типу I относятся ферменты, катализирующие изменения топологического состояния молекулы с помощью однонитевого разрыва-зашивания двухнитевой молекулы ДНК, к типу II - с помощью двухнитевого разрыва-зашивания [7.11].

Известно, что одни и те же молекулы ДНК топоизомеразы могут осуществлять топологические преобразования в несколько различных топологических форм. В частности, все взаимные преобразования между молекулами, представленные на рис. 7.1, осуществляются при помощи ДНК топоизомеразы типа I [7.12].



Рис.7.1. Взаимные преобразования между молекулами при помощи ДНК топоизомеразы типа I

В одной и той же молекуле может быть несколько различных видов ДНК топо- изомеразы. При этом некоторые из топологических преобразований могут быть выполнены только молекулами фиксированного типа. Например, преобразование [7.13], представленное на рис. 7.2, может быть осуществлено при помощи ДНК топоизомеразы III *Escherichia coli*, но его нельзя выполнить при помощи ДНК топоизомеразы I *Escherichia coli*.



Рис.7.2. Топологическое преобразование при помощи ДНК топоизомеразы III *Escherichia coli* 

Следует отметить, что, хотя многие свойства биологических последовательностей можно получить из их линейной структуры посредством изучения отдельных участков и получения свойств отдельных генов, имеются примеры, указывающие на то, что это не всегда так. Весьма близкие последовательности могут выполнять совершенно разные функции.

Исследования по использованию молекул ДНК топоизомеразы представляют интерес не только с точки зрения конструирования нанорешеток с заданными свойствами, а также как инструмент, позволяющий разрывать связи между нуклеотидами. В частности, это можно использовать при проектировании наноустройств на основе принципа свободной энергии.

Другим важным строительным материалом для создания наномеханических устройств являются искусственно синтезированные молекулы, отдельные части которых обладают физическими свойствами различных молекул, что позволяет получить молекулу, способную проявлять свойства нескольких молекул одновременно. Предложены устройства, конструктивными элементами которых являются и нанорешетки, и молекулы, проявляющие одновременно свойства и ДНК, и РНК.

Еще одно направление в области создания материалов для наномеханических устройств связано с использованием модифицированных нуклеотидов и аминокислот. У этого пути имеется очевидное преимущество, заключающееся в расширении спектра доступных материалов и получении материалов с новыми свойствами. Однако, есть и недостаток – не известны новые свойства новых материалов и предстоит большой объем необходимых исследований.

Транспортная РНК считается наиболее изменчивой молекулой. Причем изменениям подвержена не только последовательность нуклеотидов, но и сами нуклеотиды. Это свойство наблюдается практически для всех видов организмов вне зависимости от сложности их генома. Таким образом, транспортная РНК не только существенно расширяет список доступных для использования нуклеотидов, но и указывает на то, что использование модифицированных нуклеотидов не обязательно препятствует использованию устройств в живых системах.

Еще одним источником получения модифицированных нуклеотидов является использование стандартных нуклеотидов после обработки особыми ферментами. В частности, такие нуклеотиды могут потерять одну или несколько степеней свободы, что позволит им демонстрировать принципиально новые свойства.

Наконец, при необходимости можно использовать искусственно созданные новые типы нуклеотидов.

Теоретические возможности нанобиологической робототехники говорят в пользу того, что в перспективе она способна заменить собой большинство из традиционных технологий, однако, переход на эту технологию может происходить только постепенно и вопрос об интеграции нанобиоло-
гических устройств с традиционными еще долго будет оставаться актуальным.

Серьезным препятствием на пути построения интерфейсов между нанобиологическими устройствами и электронными является довольно низкая электропроводность молекул ДНК. Поэтому существенный интерес представляет разработка новых материалов, интегрирующих в себе генетический материал и проводящие материалы. Следует отметить, что исследования в этой области представляют интерес не только с точки зрения создания модифицированных молекул ДНК с высокими проводящими свойствами, но и для разработки новых технологий поатомной сборки металлических соединений и т. д.

Активно развивается направление, в рамках которого в качестве источника энергии для наномеханических устройств предполагается использовать свет или иные виды электромагнитного облучения.

Были проведены и исследования, направленные на отработку отдельных логических элементов и механизмов движения с использованием неавтономных ДНК наномеханических роботов на основе нанорешеток. Так, были предложены роботы, способные осуществлять поворот, открытие – закрытие, расширение – сжатие и движение. Предложена конструкция (рис. 7.3), которая посредством добавления одной последовательности ДНК запускает каскад преобразований [7.14]. Эта конструкция предполагает наличие некоторого количества заблаговременно размещенных в лабораторной тубе наноструктур двух типов – Т и Т'.

В реализованной конструкции в лабораторную тубу добавляется последовательность ДНК S. Предполагается, что последовательность S гибридизируется с частью наноструктуры T, освобождая при этом последовательность S'. В свою очередь последовательность S' гибридизируется с частью наноструктуры T', освобождая при этом последовательность S. Этот цикл преобразований приводит к связыванию исходной последовательности S с парой наноструктур T и T' и освобождению нового экземпляра последовательности S. Этот цикл будет повторяться до тех пор, пока наноструктуры T или T' не будут исчерпаны.

Такой каскад преобразований может протекать либо в соответствии с принципом свободной энергии, либо с применением ферментов, стимулирующих разрыв слабых связей.

Данный каскад преобразований можно использовать в медицине для обнаружения последовательностей фиксированного типа и оценки их количества. Кроме того, синтез периодической последовательности ДНК можно использовать для построения длинных молекул ДНК из фрагментов непосредственно в клетке или в лабораторной тубе.



Рис.7.3. Конструкция ДНК наномеханических роботов на основе наноструктур двух типов

Описанная конструкция каскада имеет два недостатка. Во-первых, нет гарантии зацикливания последовательности преобразований (рис. 7.4). Во-вторых, нет механизма, управляющего направлением распространения процесса в пространстве.

Для регулировки плотности расположения молекул Т и Т' в пространстве можно использовать различные методы для создания самоорганизующихся систем независимых структур. Например, методы, основанные на генетических алгоритмах или искусственных иммунных системах. Кроме того, возможно использовать вирусы или нанорешетки в качестве доков.

Нанорешетка с наноузлами, изображенными на рис. 7.5, конструировалась экспериментально [7.15]. Размер одной клетки составлял менее 30 нм в одном измерении. Следует также отметить, что наноузлы имеют четыре последовательности ДНК в сечении на протяжении всей конструкции и на каждом из четырех концов, что существенно облегчает сцепление полученной из них нанорешетки с другими структурами.

С геометрической точки зрения этот наноузел составлен из девяти последовательностей ДНК и получен наложением четырех последовательностей ДНК, изображенных на рисунке 7.6, и пяти последовательностей ДНК, изображенных на рисунке 7.7.



Рис.7.4. Зацикливание каскадного процесса



Рис.7.5. Конструкция наноузла



Рис.7.6. Конструктивные элементы нанорешетки, изображенной на рис. 7.5



Рис.7.7. Конструктивные элементы нанорешетки, изображенной на рис. 7.5

Свободные одиночные нити ДНК обладают способностью сплетаться с другими нитями при помощи липких концов. Изготовленные из ДНК решетки, при помещении в раствор, соединяются между собой липкими концами без всяких дополнительных усилий. Нужно только, чтобы на двух нитях последовательности нуклеотидов были комплементарными. Такие конструкции разработчики называют плитками [7.16].

На сегодняшний день проводятся активные исследования в области взаимодействия генетических материалов с другими функциональными молекулами, в том числе с нанорешетками на основе металлов и полупроводников, а также проводятся исследования в области создания интегрированных конструкций из молекул ДНК и проводящих материалов, например, углеродных нанотрубок.

Наиболее интересной представляется технология металлизации молекул ДНК, поскольку она позволяет повысить проводимость самой молекулы ДНК, а не использует молекулы ДНК как связующий материал для проводников. Существует несколько подходов к металлизации ДНК. В частности, нанесение металла на поверхность, создание искусственных нуклеотидов, содержащих атомы металла (например, палладия или меди), размещение ионов цинка между нуклеотидами.

Использование ДНК или конъюгатов наночастиц с несколькими нитями ДНК привело к необходимости перенести каркас ДНК на твердую подложку перед компоновкой наночастиц, чтобы избежать возможных сшивок между несколькими слоями ДНК решеток. Высокая точность достигается путем использования компонентов наночастиц, связанных только с одной одноцепочной ДНК. Структуры из ДНК плиток формируются с помощью самосборки множества одноцепочных ДНК. Таким образом, ДНК плитки имеют «липкие концы», которые позволяют распознавать взаимодополняющие «липкие концы» других плиток ДНК, посредством чего вторая участвующая плитка ДНК связывается с золотыми наночастицами. Таким образом, были получены сравнительно жесткие скрещенные структуры [7.17], состоящие из четырех четырехрукавных ДНК соединений (рис. 7.9).

Одна из ключевых проблем нанотехнологий in vivo - распространение процессов между клетками. Хотя на внутриклеточном уровне успехи нанотехнологий довольно существенны, большинство разрабатываемых роботов неспособны перемещаться между клетками. В то же время многие важные для живых систем задачи могут быть решены только при наличии межклеточного взаимодействия. Кроме того, весьма заманчиво выглядит идея размещения наноробота лишь в одной клетке, после чего он сам обеспечит свое размножение и распространение по многоклеточному организму.

Один из подходов к решению этой проблемы заключается в использовании вирусов и бактерий в качестве носителей нанороботов. Кроме того, для обеспечения перемещения между клетками и межклеточного обмена сигналами можно попытаться использовать гибридные и неорганические нанороботы, а также коллективные ритмы многоклеточных систем. Феномен коллективных ритмов наблюдается у живых организмов на всех уровнях. Период коллективных ритмов может колебаться от доли секунды до нескольких лет. Предложено несколько моделей и теорий, объясняющих феномен коллективных ритмов [7.18]. Доказано, что межклеточные сигналы в популяции клеток существенны для обмена информацией как у прокариотов, так и у эукариотов. Однако сигнальные системы многоклеточных и одноклеточных организмов существенно отличаются.



Рис.7.9. Последовательная схема шаблонной сборки ДНК из периодических массивов наночастиц золота: *а* - сопряжение в пропорции 1:1 золотых наночастиц с тиолированной цепью ДНК (изолированной электрофорезом); *б* - скрещивание двух плиток ДНК "липкими концами"

С точки зрения возможности управления межклеточным обменом информацией представляет интерес тот факт, что у всех подвижных клеток межклеточный обмен информацией осуществляется при помощи специальных сигнальных молекул.

### 7.4. Наноинформатика

Наноинформатика как перспективное научное направление исследований в области технической информатики начало формироваться в самые последние годы. Оно связано с изучением возможности создания и практического применения сверхминиатюрных устройств на основе использования нанотехнологий. Эти технологии являются последним достижением в области физики твердого тела и обеспечивают возможность получения новых искусственных материалов с заранее задаваемыми свойствами путем сборки их молекул из отдельных атомов. Прогнозируемые возможности нанотехнологий столь высоки, что их относят к одному из четырех видов так называемых критических технологий, развитие и использование которых должно будет изменить облик цивилизации в XXI веке [7.19].

Развитие бионанотехнологий ставит перед компьютерными науками широкий спектр новых задач. Это моделирование наноустройств и их отдельных узлов на этапе разработки, симуляция работы наноустройств, управление наносистемами и т.п. Существенное внимание уделяется исследованиям, направленным на создание алгоритмов, моделей и симуляторов для разработки наноустройств на биохимическим уровне.

На сегодняшний день разработано несколько симуляторов для биохимических реакций. Предложены алгоритмы анализа некоторых аспектов взаимодействия молекул ДНК, описан ряд подходов к моделированию поведения одиночной последовательности ДНК [7.20].

Большое внимание уделяется исследованию различных моделей полимеризации ДНК. Исследуются вопросы моделирования ДНК на основе броуновской динамики. Рассматривался также вопрос о моделировании событий: гибридизации, дегибридизации, перемещения.

На основе анализа молекулярной коммуникации естественных молекулярных систем разрабатываются модели молекулярной коммуникации для искусственных молекулярных систем и наноустройств.

Раздел искусственного интеллекта Bottom–Up Artificial Intelligence (Восходящий Искусственный Интеллект) по своей идейной направленности совпадает с нанотехнологиями, поскольку в обоих случаях распространение управления предполагается снизу вверх. Однако перенос моделей Bottom–Up AI на системы наномеханических роботов сопряжен с довольно серьезными трудностями. Основная трудность заключается в том, что формирование новых знаний или адаптация имеющихся приведет к изменению физических параметров наномеханических устройств: если изменение содержимого карты памяти обычного робота не может существенно повлиять на механические характеристики устройства, то в случае наномеханического робота произойдет изменение атомно-молекулярной структуры [7.21].

Другая важная проблема связана с тем, что генетический материал весьма подвержен точечным мутациям. Соответственно, невозможно построить эффективную систему управления ДНК наномеханическим устройством. Еще одна проблема заключается в том, что искусственно синтезированная ДНК, попадая в живую клетку, рассматривается клеткой как ДНК и как следствие может быть подвергнута процедуре копирования [7.22]. Кроме перечисленных проблем, адаптация систем управления для нанороботов сопряжена с необходимостью учета возможности отторжения иммунной системой. Работа иммунной системы при определенных условиях также может быть положительной.

Иммунная система достаточно хорошо изучена. Естественная иммунная система представляет собой сложный комплекс механизмов защиты от патогенных организмов. Основные цели иммунной системы: распознавание всех клеток организма, классификация их по принципу «свой – чужой», классификация чужих клеток по степени их опасности, нахождение подходящих механизмов защиты от опасных чужих клеток, запуск механизмов защиты.

Иммунная система, работающая на клеточном уровне, состоит из клеток, называемых лимфоцитами. Лимфоциты делятся преимущественно на две группы: Т-клетки и В-клетки. Лимфоциты разных типов могут совместно бороться с опасными чужими клетками, либо действовать на лимфоциты другого типа, усиливая или понижая их активность. Когда лимфоциты обнаруживают чужую клетку, они начинают производить антитела, предназначенные для уничтожения или нейтрализации чужой клетки. Информация о чужой клетке сохраняется в памяти иммунной системы. Поэтому повторное вторжение иммунная система будет отражать более успешно [7.23].

Кроме иммунной системы, функционирующей на клеточном уровне, существует иммунная система, работающая внутри клетки. Эта система состоит из молекул РНК и ферментов, а также некоторой «базы знаний», записанной в ДНК. Деятельность этой системы сводится к уничтожению чужеродного или бракованного генетического материала, а также выработке механизмов компенсации мутаций.

Хотя конструктивные элементы иммунных систем клеточного и субклеточного уровней существенно отличаются, принцип их функционирования отличается мало.

Естественные иммунные системы дают нам интересный пример эффективной распределенной системы, позволяющей решать сложные вычислительные задачи. На сегодняшний день существует ряд теорий и математических моделей для объяснения феномена иммунитета [7.24]. Имеется ряд компьютерных моделей для симуляции различных частей иммунной системы [7.25]. Разработано также несколько моделей интеллектуальных вычислений для решения алгоритмических проблем [7.26].

Таким образом, вместо попыток преодоления иммунной системы можно использовать ее как естественный вычислительный механизм. К сожалению, большинство существующих моделей Bottom–Up AI рассматривают среду, в которой функционирует робот, преимущественно как набор препятствий. В то же время ДНК-наномеханические роботы теоретически могут извлекать существенную пользу из среды, в которой они

функционируют. В частности, работая в живой клетке, они могут получать от нее топливо, строительный материал, могут использовать естественную ДНК как внешний носитель информации. Соответственно, они могут считывать эту информацию или инициировать на основе этой информации синтез каких-либо полезных молекул.

Другой подход к моделированию теории действий для роботов основан на рассмотрении логических теорий, описывающих правила изменения состояний в зависимости от действий. Использование динамических логик позволяет существенно снизить затраты памяти. Однако такой подход нередко приводит к значительному повышению вычислительной сложности решаемых проблем, что тоже неприемлемо. Довольно часто существенно снизить вычислительную нагрузку позволяет переход от моделирования состояний всей роботизированной системы к моделированию отдельных узлов.

Например, система из двух манипуляторов, способных передавать друг другу предметы, не может быть разделена на два узла, поскольку при передаче предмета необходимо взаимодействие обоих манипуляторов. Более того, даже если отдельные части робота не вступают в непосредственный контакт, разделение может оказаться невозможным.

Следует отметить, что в худшем случае полугрупповая модель не дает преимущества по сравнению с графовой. Поскольку для ДНК характерно то, что подавляющее большинство взаимодействий определяется лишь несколькими соседними нуклеотидами, для ДНК наномеханических устройств полугрупповая модель сочетает компактность динамических логик и вычислительную эффективность графовых моделей.

Совершенно естественно, что для ДНК наномеханических устройств пригодны многие идеи, модели и алгоритмы, разрабатываемые и применяемые для нанороботов в целом. В частности, ведутся исследования в области автоматического планирования, моделирования представления знаний, разработки систем управления механическим движением, создания графических симуляторов [7.27].

Совсем недавно был создан первый в мире программируемый нанопроцессор. Практическая реализация нанопроцессора стала возможной благодаря самым последним достижениям в области электроники и нанотехнологий, используя которые удалось разработать и создать стандартные вычислительные блоки, соединив их с помощью нанопроводников в единую сложную схему нанопроцессора. Сверхмалые наносхемы могут быть свободно запрограммированы специальными методами для выполнения широкого набора арифметических и логических функций. Разработанная технология является без ограничений масштабируемой технологией, позволяющей реализовать как совсем крошечные нанопроцессоры, выполняющие ограниченные функции, так и сверхсложные большие схемы процессоров, способных решать достаточно сложные вычислительные задачи [7.28].

Таким образом, наноинформатика это одновременно и наука и методология идентификации необходимости применения нанотехнологий и наноинжинерии. Её область – это разработка и реализация эффективных механизмов для сбора, проверки, хранения, использования и анализа нано- и бионаноструктур и потенциала их применения. Наноинформатика необходима для интеллектуального развития и сравнительной оценки наноматериалов, для проектирование и использования оптимизированных наноустройств и наносистем, а также для разработки передовых инструментов и процессов производства. Наноинформатика также способствует эффективному использованию научных открытий и обучению посредством интеллектуального анализа данных а также машинного обучения [7.29].

# Литература к разделу 7

7.1. http://www.ict.edu.ru/itkonkurs. 2008.

7.2. Пахомов С. ДНК-логика как основа биокомпьютера/ Компьютерпресс, №1, 2007.

7.3. Itoh H., Takahashi A., Adachi K., Noji H., Yasuda R., Yoshida M., Kinosita K., Jr. Mechanically driven ATP synthesis by F1-ATPase // Nature. 2004. V.427. P.465-468.

7.4. Berg H.C. The rotary motor of bacterial flagella // Ann. Rev. Biochem. 2003. 72: 19-54

7.5.Нанотехнология. Азбука для всех /Под редакцией Ю.Д. Третьякова.-М:ФИЗМАТЛИТ, 2009. 368с.

7.6. Adleman L.M. Molecular computation of solutions to combinatorial problems // Science. 1994. V.266. P. 1021-1024.

7.7. Shapiro I. Programmable and autonomous computing machine made of biomolecules, Nature, 2001.№ 44.P. 430

7.8. Bains W., Smith G.C. A novel method for nucleic acid sequence determination // J. Theor. Biol. 1988, V.135. P.303-307.

7.9. Lieberman K. R. and al. Processive Replication of Single DNA Molecules in a Nanopore Catalyzed by phi29 DNA Polymerase//J. Am. Chem. Soc., 2010, 132 (50), pp 17961-17972

7.10. Seeman N.C. Nucleic Acid Junctions and Lattices // Journal of Theoretical Biology. 1982. V.99. P.237-247.

7.11. Бронштейн И. Б. и др. Молекулярная биология, 1989, т. 23, С. 1553-1557

7.12.Du S.M., Wang H., Tse-Dinh Y.-C., Seeman N.C. Topological transformations of synthetic DNA knots // Biochemistry. 1995. V.34. P.673-682.

7.13.Wang H., Di Gate R.J., Seeman N.C. An RNA topoisomerase // Proc. Nat. Acad. Sci. (USA). 1996. V.93. P.9477-9482.

7.14.Dirks R.M., Pierce N.A. Triggered amplification by hybridization chain reaction // PNAS. 2004. V.101. P.15275-15278.

7.15.La Ben T.H., Yan H., Kopatsch J., Liu F., Winfree E., Reif J.H, Seeman N.C. The Construction of DNA Triple Crossover Molecules // Journal of the American Chemical Society. 2000. V.122. P.1848-1860.

7.16. Sung Ha Park et al., Electronic nanostructures templated on self-assembled DNA scaffolds Nanotechnology, 2004. V.15. P.26

7.17. Nanobioelectronics - for Electronics, Biology, and Medicine/ Edited by A. Offenhäusser, Ross Rinaldi, 333p.

7.18. Belair J., Campbell S.A., Driessche P. Frustration, stability, and delayinduced oscillations in a neural network model // SIAM J. Appl. Math. 1996. V.56. P.245-255. 7.19. Колин К.К. Становление информатики как фундаментальной науки и комплексной научной проблемы. // Системы и средства информатики, Том.3, № 16, 2006. –С.7-58.

7.20. Zhang Y., Zhou H., Ou-Yang Z. Stretching single-stranded dna: Interplay of electrostatic, base-pairing, and base-pair stacking interactions // Biophys J. 2001. Vol.81 – P.1133-1143.

7.21. Попов В.Ю. ДНК наномеханические роботы и вычислительные устройства. – Уральский государственный университет, 2007. – 210с.

7.22. Попов В.Ю. ДНК наномеханические устройства: модели нанороботов и наноинформатика. – Екатеринбург: Издательство ООО "Первопечатник", 2009. – 310с.

7.23. Чернавский Д.С. Биоинформатика. Международный форум информатизации. Конгресс № 2 «Информационные процессы и технологии». Москва, 23-26 ноября 1993г. Сб. пленарных докладов. – М.: Международная академия информатизации. 1993. – с.5-26.

7.24. Mohler R.R., Bruni C., Gandolfi A. A System Approach to Immunology // Proceedings of the IEEE. 1980. Vol. 68. № 8 – P. 964–990.

7.25. Perelson A.S. Immune network theory // Immunological Reviews. 1989.  $N_{2} 10 - P.5-36$ .

7.26. Celada F., Seiden P.E. A computer model of cellular interactions in the immune system // Immunology Today. 1992. Vol. 13.  $N_{2} 2 - p.56-62$ .

7.27. Computational Science: Ensuring America's Competitiveness. President's Information Tehnology Advisory Committee. May 27, 2005.

7.28. http://globalscience.ru/article/read/19133/

7.29 Victor Maojo, Fernando Martin-Sanchez and others. Nanoinformatics and DNA-Based Computing: Catalyzing Nanomedicine // Pediatric Research, Vol. 67, № 5, 2010. –C.481-489.

# Раздел 8. КРИОЭЛЕКТРОНИКА

Для начала рассмотрим что же такое сверхпроводимость. Сверхпроводимость исследуют уже почти сто лет, после того как голландец Хейке Камерлинг-Оннес наблюдал это необычное явление в 1911 году. Шли десятилетия, накапливался экспериментальный материал, но никакого теоретического обоснования найти не удавалось.

В 1933 году известный физик Бете писал: «Насколько велики успехи теории при объяснении нормальных явлений проводимости, настолько же мало удалось до настоящего времени сделать в отношении решения задачи о сверхпроводимости».

Такой теоретический вакуум существовал до 1950 года, пока наконец Гинзбургу и Ландау не удалось сделать первый важный шаг на пути объяснения удивительных свойств материалов при низких температурах.

# 8.1. Теория Гинзбурга – Ландау

К середине 30-х годов в научном сообществе уже вполне сложилось мнение, что сверхпроводимость - квантовое явление и требует для своего описания привлечения законов квантовой механики. Гинзбург и Ландау не только лучше всех справились тогда с этой задачей, но и проявили незаурядную научную интуицию, которая позволила им выдвинуть предположение, оказавшееся в итоге ключом к пониманию природы сверхпроводимости.

Как известно, электрический ток - не что иное, как движение электронов. Можно подойти к этому вопросу с микроскопических позиций: отдельно рассматривать движение каждого электрона и его взаимодействие с атомами решетки, среди которых он перемещается, а затем статистически суммировать свойства всех электронов, которые участвуют в создании тока.

Гинзбург и Ландау в своей теории ввели одну макроскопическую функцию, считая поведение всех сверхпроводящих электронов согласованным (или, как говорят физики, когерентным). И хотя теория Гинзбурга - Ландау не давала ответа на вопрос о том, почему такая согласованность возникает, она позволила объяснить большинство экспериментальных результатов и предсказать многие эффекты сверхпроводимости и свойства сверхпроводящих пленок.

Интересно, что в теории Гинзбурга - Ландау среди множества параметров был один, имеющий размерность электрического заряда, по поводу которого у авторов так и не сложилось единого мнения к моменту публикации статьи в 1950 году. Несколько позже, сравнив выводы теории с имевшимися на тот момент экспериментальными данными по сверхпроводимости, Гинзбург пришел к выводу, что эта величина составляет примерно два-три заряда электрона.

Но окончательно смысл ее стал ясен только после создания микроскопической квантовой теории сверхпроводимости БКШ (по имени авторов - Бардин, Купер и Шриффер, - получивших Нобелевскую премию в 1972 году) [8.1]. Все дело оказалось в образовании пар из двух электронов, так называемых «куперовских пар».

После создания теории БКШ было показано, что тот самый параметр теории Гинзбурга - Ландау в точности равен двойному заряду электрона. «Любопытно, что такая простая, казалось бы, мысль никому не пришла в голову - в частности, ни мне, ни Ландау»- вспоминает Гинзбург.

Несомненно, высшая оценка теории - признание со стороны экспериментаторов. Вот мнение одного из ведущих специалистов по сверхпроводимости профессора Гарвардского университета Майкла Тинкхама: «Теория Гинзбурга - Ландау ныне всемирно признана как блестящее достижение физической интуиции. Она в самой простой форме выражает макроскопическую квантово-механическую природу сверхпроводящего состояния и имеет решающее значение для понимания уникальных электродинамических свойств этого состояния».

# 8.2. Сверхпроводники второго рода

Сверхпроводники удивительны не только своими электрическими, но и магнитными свойствами. Уже через год после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что это состояние можно разрушить, не только нагревая образец, но и помещая его в сравнительно слабое магнитное поле. Поле, при котором разрушается сверхпроводимость, назвали критическим.

В 1933 году Мейснер и Оксенфельд на опыте показали, что если внешнее магнитное поле меньше критического, оно не проникает внутрь сверхпроводника и всегда в нем равно нулю, как и электрическое сопротивление.

Но прошло совсем немного времени, и были найдены сверхпроводники с другими свойствами, в которых магнитное поле все же присутствует, но в чрезвычайно странной форме.

Первыми, в 1935-1936 годах, о подобных наблюдениях сообщили физики из Харькова, работавшие под руководством Л.В. Шубникова. Пришлось усложнить задачу и разделить сверхпроводники на два сорта.

Одни, в которых магнитное поле в сверхпроводящем состоянии всегда остается равным нулю, получили название сверхпроводников *первого рода*. К ним относятся все сверхпроводящие металлы, кроме ниобия. А другие стали называться сверхпроводниками *второго рода* - это ниобий и все известные сверхпроводящие сплавы и химические соединения. Впервые термин «сверхпроводник второго рода» ввел Абрикосов в своей классической работе 1957 года. Он нашел настолько необычное решение уравнения Гинзбурга-Ландау, что три года не решался опубликовать свои результаты [8.2, 8.3]. Да и после публикации к этой работе поначалу отнеслись с недоверием. И лишь через несколько лет, когда экспериментаторы наконец убедились, что сложное поведение сверхпроводящих сплавов в магнитном поле соответствует теории Абрикосова, она получила всеобщее признание.

# 8.3. Вихри Абрикосова

Явление, теоретически предсказанное Абрикосовым для сверхпроводников второго рода, называют «вихрями Абрикосова». Внешнее магнитное поле проникает в такие сверхпроводники весьма своеобразно: когда оно становится достаточно сильным, в материале начинают формироваться нити (вихри) в виде узких цилиндров, где вещество находится в нормальном, несверхпроводящем состоянии, а вокруг этих нитей попрежнему течет сверхпроводящий ток. Если и дальше увеличивать магнитное поле, число вихрей с нормальным состоянием становится все больше и больше. В конце концов места для сверхпроводимости не остается, и она исчезает. Подобно тому как силовые линии магнитного поля от обычного магнита можно «проявить» с помощью металлических опилок, есть возможность увидеть и вихри Абрикосова. Только для этого требуются более изящные эксперименты.

Один из первых таких опытов проделали в 1967 году немецкие физики Эссман и Тройбл. Они нанесли тонкую органическую пленку на торцевую поверхность сверхпроводящего цилиндра из сверхпроводника второго рода и перевели его в смешанное состояние, приложив магнитное поле. После этого на торцевую поверхность был напылен тонкий слой ферромагнитного порошка. Частицы порошка более густо оседали на поверхность в местах скопления магнитных силовых линий - в центрах вихрей. Отделив затем органическую пленку от сверхпроводника и поместив ее в электронный микроскоп, ученые получили возможность полюбоваться удивительной решеткой из вихрей.

Теоретическая работа Абрикосова предопределила развитие целого направления в физике сверхпроводников. Ведь сверхпроводники второго рода могут оставаться сверхпроводящими в очень сильных магнитных полях и, как выяснилось позже, при более высоких температурах. Именно к этим материалам приковано в последние несколько десятилетий всеобщее внимание, поскольку среди них удалось обнаружить так называемые «высокотемпературные сверхпроводники». Чтобы перевести такие соединения в сверхпроводящее состояние, уже не требуется жидкий гелий, а вполне достаточно гораздо более дешевого и доступного жидкого азота.

#### 8.4. Эффект s-n-переключения сверхпроводниковых пленок

Одной из главных характеристик различных элементов электронной техники являются их вольт-амперные характеристики (BAX). Рассмотрим ВАХ сверхпроводникового пленочного полоска (мостика), сформированного на диэлектрической подложке (рис. 8.1, *a*). Характерные размеры таких элементов, используемых для СВЧ-исследований и различных практических приложений микроэлектроники, лежат в достаточно широком интервале: ширина мостика w $\approx$ 1–500 мкм, длина от единиц микрометров до сотен сантиметров, толщина пленок, как правило, не превышает 0,5–1 мкм.

Для снятия BAX такого элемента по четырехконтактной схеме (см. рис. 8.1, a) на берега мостика обычно наносятся пленочные контакты из несверхпроводящего материала (Ag, Au). На сильно упрощенной BAX (рис. 8.1,  $\delta$ ) можно выделить три характерные области:



Рис. 8.1 Топология сверхпроводникового элемента - *а* и его вольт-амперная характеристика - *б* 

а) сверхпроводящее (S) состояние вплоть до критического тока  $I_c$ , когда сопротивление пленки равно нулю; б) резистивное состояние  $I > I_c$ , когда пленка обладает сопротивлением, однако не полностью перешла в нормально проводящее состояние (область между штриховыми линиями);

в) нормальное (N) состояние.

Если на элемент, обладающий такой ВАХ, подавать управляющие импульсы тока с амплитудой  $I_u$  больше  $I_c$ , то подобные элементы можно использовать как основу для создания устройств управления микроэлектроники.

Рассмотрим упрощенную схему (рис. 8.2, *a*), используемую для исследования динамики S-N-переключения пленки под действием токовых импульсов. Генератор (Г) формирует импульсы длительностью 1 нс и с фронтами 0,1 нс (рис. 8.2,  $\delta$ ). Импульс распространяется по коаксиальному кабелю, в разрыв которого включен сверхпроводящий элемент в виде микрополосковой линии, разрез которой в сечении а–а приведен на рис. 8.2, *a*.



Рис. 8.2. Схема для исследования динамики S-N-переключения - *a*, осциллограммы входного (голубой) и выходного (красный) импульсов при токовых амплитудах входного импульса меньше и больше критического тока пленки – *б* 

Использование микрополосковой линии вместо простейшей структуры, приведенной на рис. 8.1, *a*, связано с необходимостью снижения до минимума искажения импульса за счет влияния геометрии пленки. Схема дает возможность наблюдать на осциллографе импульс, падающий на вход сверхпроводящего элемента ( $U_{\rm BX}$ ), и импульс, прошедший через элемент ( $U_{\rm BbIX}$ ).

Для импульсов с амплитудой  $I_u < I_c$  входной и выходной импульсы совпадают (см. рис. 8.2, б), то есть пленка остается в сверхпроводящем состоянии ( $R\approx0$ ) и не искажает падающего сигнала. Для импульсов с амплитудой тока  $I_u>I_c$  видно, что выходной сигнал меньше входного, то есть R=0, причем ограничение сигнала происходит за время, соизмеримое или меньшее длительности фронта импульса, так как время фронта выходного импульса совпадает со временем фронта входного.

Таким образом, можно сделать вывод, что разрушение сверхпроводящего состояния, то есть появление резистивного или нормально проводящего состояний, происходит за время  $\tau_{SN}=0,1$  нс. Уменьшение на осциллограмме уровня выходного сигнала в течение длительности импульса связано уже с более медленными процессами увеличения сопротивления пленки в течение импульсного воздействия.

## 8.5. Переходы и эффекты Джозефсона

В 1962 году Б. Джозефсон открыл, что сверхпроводящий ток может протекать, не встречая сопротивления, также и через тонкий туннельный барьер между двумя сверхпроводниками. Такие барьеры стали называть «переходами Джозефсона» (далее мы употребляем сокращение «ПД»).

На практике применяют один из нескольких типов переходов. Чаще всего это очень тонкий (~2 нм) пласт окисла между двумя металлическими сверхпроводниками (рис. 8.3, *a*) представляет собой структуру SIS (сверх-проводник-изолятор-сверхпроводник).

Другой тип имеет структуру SNS (сверхпроводник - нормальный металл - сверхпроводник). Пласт нормального металла может иметь толщину уже порядка 10 нм. Третий тип - это «мостик» - узкая перемычка между двумя относительно широкими пленочными сверхпроводниками. Еще один тип БSFS (сверхпроводник - феромагнетик - сверхпроводник).

Пары связанных электронов могут проходить сквозь ПД благодаря туннельному эффекту. Между волновыми функциями куперовских пар с обеих сторон барьера в результате туннельного обмена устанавливается некоторая постоянная разность  $\phi a_3 \varphi$ , которая и определяет величину электрического сверхпроводящего тока через ПД:

$$I = I_c \sin \varphi , \qquad (8.1)$$

где  $I_c$  - критический ток, при превышении которого сверхпроводимость разрушается, и тогда на ПД появляется не нулевое напряжение U. Если к ПД в сверхпроводящем состоянии приложить постоянную напряжение U, то через переход течет сменный ток с частотой, пропорциональной к этому напряжению:

$$\omega = 2eU / \hbar \approx 483,6 (M\Gamma \mu/B)U. \tag{8.2}$$

Эквивалентную электрическую схему ПД подают в виде электромагнитного колебательного контура, изображенного на рис. 66. За определением индуктивность является коэффициентом пропорциональности между ЕДС самоиндукции и скоростью изменения тока. Поэтому «джозефсоновская индуктивность» перехода:

$$L_{\Pi J} = \hbar / (2eI_c cos) \tag{8.3}$$

не является постоянной, а нелинейно зависит от разности фаз  $\varphi$ .



Рис. 8.3. *а* - структура и *б* - эквивалентная электрическая схема перехода Джеферсона, *в* - структура зарядовых джозефсоновских кубитов

На рис 8.3, б приведена эквивалентная электрическая схема перехода Джозефсона, где обозначены: S - сверхпроводник; T - тонкий переходной шар; C - емкость; L - нелинейная индуктивность; r - активное сопротивление (актуально, когда величина тока через переход превышает Ic). Структура зарядовых джозефсоновских кубитов показана на рис. 8.3, e, где:  $S_i$  электрически изолированные сверхпроводниковые островки;  $G_i$  - электроды для изменения и считывания состояния кубитов.

### 8.6. Цифровые устройства, основанные на эффекте Джозефсона

В настоящее время разрабатывается новая технология цифровых устройств на основе сверхпроводников - технология устройств быстрой одноквантовой (БОК) логики, которая по-английски называется rapid single flux quantum (RSFQ) logic [8.4].

В таких цифровых устройствах носителями логической информации являются одиночные кванты магнитного потока  $\Phi_0$  и соответствующие им

одноквантовые импульсы напряжения, генерируемые джозефсоновскими элементами при прохождении через них квантов магнитного потока.

В качестве элементарных ячеек памяти в RSFQ-устройствах используются сверхпроводящие квантовые интерферометры с индуктивным параметром l > 1, при котором магнитный поток через интерферометр квантуется как  $\Phi \approx n\Phi_0$ . Состояние n = 0 соответствует хранению в такой ячейке логического нуля («0»), а состояние n = 1 - логической единицы («1»).

Для тактирования логических схем используется периодическая последовательность квантов  $\Phi_0$ , поступающих от тактового генератора ко всем логическим устройствам. Поступление на вход логического устройства кванта магнитного потока  $\Phi_0$  в промежутке времени между двумя последовательными тактовыми импульсами означает, что на этот вход задана логическая единица.

Отсутствие кванта будет означать задание логического нуля. Приход кванта магнитного потока  $\Phi_0$  на вход логического устройства сопровождается генерацией на его входном джозефсоновском элементе одноквантового импульса напряжения. Состояние «1» на выходе логического устройства соответствует генерации одноквантового импульса напряжения на выходном джозефсоновском элементе, в результате чего в цепь связи с другими логическими элементами будет направлен квант потока  $\Phi_0$ .

Тактовая частота в RSFQ-устройствах может достигать значения  $f_{\tau} \approx 0.1 \tau^{-1}$ , где  $\tau$  - характерная длительность одноквантовых импульсов напряжения.

К настоящему времени известно о создании сложных RSFQ-схем, например, таких, как 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) или 16-канальный автокоррелятор для применений в радиоастрономии с тактовой частотой  $f_T \approx 20$  ТГц и степенью интеграции порядка 10<sup>4</sup> джозефсоновских переходов на один чип, или примерно 10<sup>3</sup> элементарных логических элементов.

Минимальное значение ограничено фундаментальными свойствами сверхпроводящих материалов. Для ниобия, который используется в сверхпроводниковых схемах гелиевого уровня охлаждения,  $\tau \approx 0.7$  пс, и, следовательно, максимальное значение тактовой частоты может быть порядка 150 ТГц. При использовании в дальнейшем высокотемпературных сверхпроводников, таких, как YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-х</sub> сохраняющих сверхпроводимость при температуре жидкого азота, минимальное значение длительности одноквантовых импульсов напряжения может быть около 0,1 пс. Это позволило бы поднять тактовую частоту RSFQ-устройств до 1 ТГц. Диссипация энергии в RSFQ-устройствах пренебрежимо мала и составляет примерно  $10^{18}$  Дж/бит (энергия диссипации на одну логическую операцию), что примерно на пять порядков меньше, чем в полупроводниковых устройствах, где эта величина составляет  $10^{13}$  Дж/бит и является основным сдерживаю-

щим фактором повышения тактовой частоты полупроводниковых процессоров.

Перспективными направлениями использования в ближайшем будущем сверхпроводниковых RSFQ-схем являются высокопроизводительные вычислительные системы и системы обработки изображений для широкого спектра задач в науке и технике, в том числе для создания систем сверхчеткого цифрового телевидения.

# 8.7. Сверхпроводники в компьютере масштаба петафлопс

Основой системы служат сверхпроводниковые процессоры, использующие rsfq-логику. Один из подходов при реализации новой архитектуры построения компьютера - гибридная нитевидная архитектура: hybrid technology multi-threaded architectura (HTMT) [8.5-8.8] с применением сверхпроводниковых - более высокоскоростных процессоров (достаточно 4096 процессоров с тактовой частотой 50-100 ГГц) на основе rsfq-логики (требуемое быстродействие может быть гарантировано достигнуто в течение 5 лет).

Сверхпроводниковый подход имеет и другие преимущества - более низкая рассеиваемая мощность (2,6 мВт в сравнении с 10-15 мВт) и компактность (6х9х9м<sup>3</sup> в сравнении с целым зданием).

Как один из исполнителей проекта HTMT, группа проф. К.Лихарева из SUNY завершила предварительное конструирование процессорных элементов и процесссорных систем на основе RSFQ-схем. Исходные параметры - ниобиевая трехуровневая технология с шириной линии 0.8 мкм, достижимое быстродействие между 60 и 120 ГГц. Каждый процессорный модуль содержит семь 2х2см<sup>2</sup> чипов:

• 2 чипа центрального процессора, содержащие каждый 2,8 млн. джозефсоновских переходов, рассеивающих мощность 24 мВт;

• 1 чип, на котором размещаются 6 блоков, обеспечивающих выполнение функций с плавающей запятой, интерфейс «процессор - память», межпроцессорные межсоединения (общее число переходов - 1,6 млн. и рассеиваемая мощность 16 мВт);

• 4 чипа криогенной памяти с произвольной выборкой (CRAM), каждый из которых содержит до 10 млн. переходов с рассеиваемой мощностью 4 мВт.

Восемь таких процессорных модулей могут быть размещены на криогенном многочиповом модуле (СМСМ) размером 20х20см<sup>2</sup>.

520 СМСМ (для 4096 процессоров) закрепляются вертикально в октагональном цилиндре. Каждый СМСМ рассеивает мощность 1мВт/см<sup>2</sup>, которая легко отводится потоком гелия со скоростью 1мм/с через 1,3 см зазоры между СМСМ. С другой стороны, 16000 медных проволочек от каждого СМСМ (общее число 8.2 млн.) к интерфейсу, находящемуся при комнатной температуре, генерируют в три раза большую тепловую нагрузку. Общая тепловая нагрузка всей процессорной части составит 1 кВт при 4,2 К (250 Вт - для процессора и 750 Вт - для межсоединений к интерфейсу, находящемуся при комнатной температуре). Это потребует мощности 0,3 МВт при использовании существующих гелиевых реконденсоров с эффективностью 300 (20% цикл Карно). Общий размер RSFQ октагонального модуля составит ~ 0,5м<sup>3</sup>. Все эти величины существенно меньшие, чем у суперкомпьютеров сегодняшнего дня.

Львиная доля общей расходуемой мощности генерируется медными межсоединениями, ведущими от криостата к комнатнотемпературному интерфейсу. Эту цифру можно, по крайней мере, на порядок снизить при использовании оптических межсоединений в температурном промежутке между 4.2 К и 77 К.

# 8.8. Схемы быстрой одноквантовой логики (RSFQ logic)

Ранние концепции сверхпроводниковых ИС использовали нешунтированные джозефсоновские переходы, приводящие к появлению т. н. «эффекта залипания» (latching), снижающего быстродействие и усложняющего топологии ИС [8.9].

Концепция RSFQ, разработанная Лихаревым и Семеновым в 1985–1986 гг и экспериментально опробованная Кошельцом в 1986 году, основана на использовании шунтированных джозефсоновских переходов. Сейчас этот поход широко используется группами в США (SUNY at Stony Brook, Univ. Rochester, US Berkeley, HYPRES, Inc., Westinghouse, Conductus, TRW), Японии (NEC, ETL и японские университеты) и Европе.

Недавно было продемонстрировано несколько действующих ИС (в том числе RSFQ аналого-цифровой преобразователь), включающих до 2000 джозефсоновских переходов каждая. Схемы изготовлены на HYPRES по 3мкм-ниобиевой технологии. HYPRES начала поставлять первые прототипы системы цифровой ВЧ-памяти в лаборатории BBC США. В мире уже продемонстрирован целый ряд ИС аналогичной сложности на основе RSFQ.

Сложные RSFQ-схемы фирмы HYPRES, изготовленные по Змкмтехнологии, демонстрируют тактовую частоту до 40 ГГц. Фирма уже готова к освоению 1,5 мкм-технологии. По оценкам Лихарева, 0,8 мкмтехнология позволит достичь 100 ГГц быстродействия в сложных схемах. При дальнейшем уменьшении разрешаемого размера к субмикрону может быть достигнуто 200 ГГц быстродействие. В том же SUNY демонстрировались относительно простые схемы делителя частоты, работавшие на частоте до 770 ГГц. Сегодняшняя RSFQ-технология реализуется на трехслойных переходах (Nb/Al/AlOx/Nb), работающих при температуре 4-5 К. Освоенная на TRW NbN технология позволяет перейти к рабочей температуре 10 К. Принципиально более высокие рабочие температуры и быстродействия достижимы с использованием современных материалов, но на разработку такой технологии может потребоваться минимум 10 лет интенсивных работ при гигантском финансировании.

Сегодня экспериментальные линии по выпуску сверхпроводниковых ИС запущены на HYPRES, Northrop Grumman (Отделение Westinghouse), TRW в США, NEC в Японии и РТВ в Германии. По оценкам Лихарева, потребуются инвестиции в размере от 30 до 50 млн. дол. США, чтобы освоить на этих линиях технологию с минимальными размерами 0,8 мкм и степенью интеграции до 1 млн. переходов на см<sup>2</sup> для логических схем и 3 млн. переходов на см<sup>2</sup> для схем памяти. Создание пилотных линий по производству RSFQ схем для петафлопс-компьютера потребует дополнительных вложений до 100 млн. дол. США.

Разработкой описанной конструкции RSFQ-процессора в блоках завершился *второй* этап выполнения HTMT проекта.

На *третем* этапе продолжено концептуальное конструирование и компьютерное моделирование схем RSFQ-процессора с учетом возможностей 0,8мкм (и, возможно, 0,25 мкм-технологии).

Далее на *четвертом* этапе будет промоделирована совместная работа всех систем пета-флопс компьютера, использующих различные новейшие технологии. И, наконец, на *пятом* этапе будет изготовлен сам долгожданный петафлопный монстр. Авторы уверены, что он оправдает их усилия и самые оптимистичные надежды.

## Физика процессов в быстрой одноквантовой логике.

Итак, подробнее о быстрой одноквантовой логике (БОК или RSFQ). Она основана на явлении квантизации магнитного потока в сверхпроводниках. Некоторые металлы (в частности, свинец и ниобий), будучи охлажденными до температуры жидкого гелия (4 Кельвина, или - 269 градусов Цельсия), становятся сверхпроводниками, то есть обретают способность пропускать электрический ток без падения напряжения [8.10-8.13].

В частности, это означает, что ток в сверхпроводниковом кольце будет циркулировать вечно, и это не метафора, а физический факт. Существует лишь один способ «выпустить» ток из кольца (равно как и «впустить» его в кольцо): разрушить сверхпроводимость, подавить ее на время, прорвать «сверхпроводниковую» блокаду.

Второе удивительное свойство сверхпроводникового кольца с током состоит в том, что этот ток не может быть произвольным: поток магнитно-го поля, создаваемого током в кольце, то есть произведение величины маг-

нитного поля на площадь контура, обязан быть равен целому числу так называемых квантов магнитного потока  $F_0$  (равному около 2,06·10<sup>-18</sup> Bб).

Другими словами, квант «вошел» в кольцо - и ток увеличился на некую величину, зависящую от геометрических размеров кольца. Квант «вышел» из кольца - и ток уменьшился на ту же самую величину. Любое сверхпроводниковое кольцо может не содержать магнитного поля вообще, но содержать один квант, два, три... и даже «минус один» квант (поле противоположной полярности.) А вот половина кванта или полтора - не может кольцо содержать.

Устройство, ответственное за проникновение квантов в кольца и обратно, называется джозефсоновским. Из двух последовательно включенных джозефсоновских переходов строится компаратор - сверхпроводниковый аналог транзистора.

Легко заметить, что если уже упоминавшееся сверхпроводниковое кольцо разрезать, а потом «склеить» тонкой пленкой оксида алюминия, то небольшой текущий по кольцу ток «не заметит» этой операции и продолжит свою пожизненную циркуляцию как ни в чем не бывало.

Если же у нас имеется возможность пропустить через разрез дополнительный внешний управляющий ток, то суммарного тока может быть вполне достаточно для подавления сверхпроводимости джозефсоновского перехода (ведь склеенный разрез - это и есть тот самый джозефсоновский переход). Через образовавшуюся резистивную «дыру» кванты магнитного потока могут легко покинуть кольцо либо залезть в него обратно - конкретное поведение зависит от конкретных обстоятельств [8.14-8.24].

Получившееся устройство - кольцо с джозефсоновским переходом J1 - называется одноконтактным интерферометром и само по себе в БОК логике не используется. Гораздо более полезное устройство получится, если в кольце сделать еще один разрез - еще один джозефсоновский переход J2.

Теперь переход J1, подпитанный небольшим внешним током, можно использовать для «запихивания» квантов в кольцо, а J2 - для «выкачивания» их оттуда (или наоборот). Из-за квантизации магнитного потока величина электрического тока, индуцированного одиночным квантом в кольце, зависит от размеров кольца (точнее, от его индуктивности L) - и только от них:  $I=2\cdot pi\cdot F_0/L$ . Получившийся наведенный ток либо превышает критический ток джозефсоновского перехода J2, либо нет.

В *первом* случае двухконтактный интерферометр, или просто интерферометр, не в состоянии удержать квант. Такой интерферометр используется для передачи данных. Несколько интерферометров, соединенных друг с другом так, что переход J2 предыдущего устройства является переходом J1 последующего, называются джозефсоновской линией передач и используются для передачи данных на значительные расстояния, выполняя функцию проводов. Квант магнитного потока распространяется вдоль линии в виде узкого импульса напряжения шириной в несколько пикосекунд. Во *втором* случае квант «застревает» в кольце. Такой интерферометр используется для хранения данных.

Очевидно, что операции над данными не ограничиваются пересылкой и хранением. Не менее важной функцией является обработка данных, то есть принятие решений. Принятие решений осуществляется в кольце с двумя включенными последовательно джозефсоновскими переходами - в компараторе (эти переходы, как правило, обладают разными критическими токами). Предоставленный самому себе квант магнитного потока попытается выйти из сверхпроводящего кольца через «разрез» с меньшим критическим током.

Однако ситуацию можно изменить, если уменьшить эффективный критический ток большего перехода, пропустив через него дополнительный внешний (управляющий) ток. Управляющий ток может, в свою очередь, создаваться другим квантом потока в другом интерферометре.

Таким образом, наличие/отсутствие кванта в интерферометре влияет на маршрут распространения другого кванта. Получившийся гибрид интерферометра и компаратора, содержащий три джозефсоновских перехода, образует D-триггер – однобитную ячейку памяти с разрушающим считыванием.

Альтернативная «традиция» использует так называемый двухрельсовый подход, когда данные представляются в дополнительной форме и передаются по двум параллельным линиям, так что сигнал на одной из линий интерпретируется как логический ноль, а сигнал на второй линии – как логическая единица.

Альтернативный (асинхронный) подход удобен тем, что не требует понятия тактирования как такового и поэтому является нечувствительным к нестабильности частоты тактового генератора. К сожалению, двухрельсовые БОК-устройства используют в два-три раза больше джозефсоновских переходов и занимают в три-четыре раза больше полезной площади на чипе.

Важно отметить, что поскольку БОК логика оперирует не стабильными уровнями напряжения, как, скажем, полупроводниковая логика с комплементарной структурой металл - оксид - полупроводник (КМОП), а импульсами, само понятие вентиля как комбинаторной схемы теряет смысл.

Действительно, функционирование вентиля основано на том, что в определенный момент времени уровни входных сигналов принимают определенные значения и сохраняют их в течение времени, достаточного для образования устойчивого уровня напряжения на выходе схемы. В применении к импульсам напряжения шириной в 2-3 пикосекунды требование одновременности практически нереализуемо, а понятие стабильности вообще бессмысленно. В БОК логике одновременность заменяется последовательностью: импульсный сигнал на выходе схемы появляется как следствие определенной последовательности импульсных сигналов на ее входах. Например, последовательность сигнала данных и сигнала такта на входах D-триггера приводят к сигналу данных на выходе (логическая единица, записанная в триггер и считанная из него), в то время как одиночный тактовый импульс не производит никакого выходного сигнала (то есть производит логический ноль). В этом смысле любая элементарная ячейка БОК логики, даже выполняющая логическую функцию, является триггером.

## 8.9. Квантовые процессоры с переходами Джозефсона

Известно, что сверхпроводимость обусловлена квантовомеханическим взаимодействием между электронами с противоположно направленными спинами, благодаря которой при определенных условиях электроны объединяются попарно [8.25, 8.26]. Каждая пара связанных электронов (в честь первооткрывателя их называют «куперовскими парами») ведет себя как квазичастица с нулевым спином и электрическим зарядом, вдвое большим за заряд электрона. Для перехода в другое разрешенное энергетическое состояние «куперовским парам» нужна значительная энергия. Поэтому они не могут рассеиваться на атомах, ионах, дефектах кристаллической решетки, из-за чего и исчезает электрическое сопротивление.

На квазичастицах с нулевым спином не распространяется квантовомеханический принцип Рафаэле, и все они могут находиться в одном квантовом состоянии, описываются общей волновой функцией, иначе говоря, являются когерентными. Благодаря этому в сверхпроводниках имеет место макроскопическая квантовая интерференция, особенно перспективная для реализации квантовых вычислений, так как типично квантовое поведение обнаруживают макроскопические объекты, технология работы с которыми уже хорошо отработана.

Если плотность тока остается ниже некоторого «критического» значения, то в запертом сверхпроводящем контуре электрический ток может циркулировать без затухания при отсутствии любой посторонней ЕДС. Макроскопическая квантовая интерференция приводит к тому, что магнитный поток, который пронизывает отверстие контура, «квантуется», т. е. есть кратным к величине:

$$\Phi_0 = h/(2e) = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ B6}, \tag{8.4}$$

где *h* и *e* - известные физические константы (постоянная Планка и заряд электрона). Эту величину называют квантом магнитного потока, а запертые сверхпроводящие контуры - сверхпроводящими квантовыми ин-

терферометрами или «сквидами» (от англ. «SQUID» - Superconducting Quantum Interference Device).

# 8.10. Зарядовые кубиты

Простейшие кубиты на основе переходов Джосевсона (ПД) изображено на рис. 8.4, *в*. Один из сверхпроводников(*S*) есть массивным, а другие - выполненные в виде маленьких электрически изолированных сверхпроводящих островков(*S<sub>i</sub>*), названных в английском языке «the single Cooper pair box». На каждом из этих островков может находиться лишь целое число избыточных куперовских пар электронов (0, 1, 2, ...), и каждому числу пар отвечает своя энергия перехода и свое квантовое состояние островка. Такие структуры называют «зарядовыми» кубитами. Обычно за логический ноль « $|0\rangle$ » и единицу« $|1\rangle$ » принимают наиболее низкие энергетические состояния - с 0 и 1 избыточной куперовской парой на островке.

Считывать состояние зарядового кубита можно, измеряя потенциал металлического электрода  $G_{j_{i_j}}$  проложенного вблизи от сверхпроводящего островка относительно массивного сверхпроводника. А изменять это состояние можно, подавая на этот электрод импульс положительного или отрицательного напряжения.

В зарядовых кубитах электрическая энергия  $E_C = (2ne)^2/(2C)$ , накопительская на емкости ПД, должны быть значительно большей чем энергия  $E_J = (\hbar^2/2e)I_C$ , которую называют джозефсоновской энергией. Это условие тем легче выполнить, чем меньшая площадь ПД.

# Потоковые (фазовые) кубиты.

Перспективными считают и так называемые «потоковые» кубиты (flux qubit). Они являются разными вариантами сквида с одним или с несколькими ПД в сверхпроводящем контуре [8.27 -8.34]. Площадь ПД здесь должны быть значительно большей, чем в зарядовых кубитах, чтобы выполнялось условие  $E_j \gg E_c$  Введение ПД в сквид на несколько порядков уменьшает критическую величину сверхпроводящего тока  $I_c$  и кое-что изменяет в характере квантования тока, что циркулирует в контуре.

Принцип действия поточного кубита с одним ПД показано на рис. 8.4., где  $\Phi_3$  - наружный магнитный поток, *I* - электрический ток в полупровониковом контуре.

Здесь условно изображенный запертый сверхпроводящий контур, отверстие которого пронизывает внешний магнитный поток  $\Phi_3$ . Благодаря макроскопической квантовой интерференции в контуре устанавливается

такой сверхпроводящий ток I, чтобы суммарный магнитный поток  $\Phi$  через контур был кратным кванту магнитного потока. Для этого магнитный поток, обусловленный током I, уменьшает или увеличивает  $\Phi_3$  на соответствующую величину. Поэтому сверхпроводящий контур может находиться в двух базовых состояниях: когда ток течет в нем за часовой стрелкой или против часовой стрелки. На ПД устанавливается нужна разность фаз  $\varphi$  — соответственно формуле. Внешний магнитный поток  $\Phi_3$  называют еще потоком смещения, так как он кое-что изменяет характер зависимости потенциальной энергии кубита от суммарного магнитного потока  $\Phi$  сквозь его отверстие, а, значит, и расположение разрешенных энергетических уровней.



Рис. 8.4. Принцип действия потокового кубита на скиде с одним ПД: *а* - в базовом состоянии |0>; *б* - в базовом состоянии |1>

На рис. 8.5 эти зависимости приведены для двух типичных случаев. В обоих случаях поточный кубит имеет 2 потенциальных минимумы. Но когда поток смещения равняется точно половине  $\Phi_o$ , то потенциал кубита есть симметричным. Но когда значение  $\Phi_3$  отвергается от 0,5  $\Phi_o$ , то симметрия исчезает. И, соответственно, расходятся энергетические равные базовых состояний кубита.



Рис. 8.5. Зависимость потенциала U- кубита от сумарного магнитного потока  $\Phi$  сквозь отверстие контура при:  $\Phi_3 = 0,5 \ \Phi_o$  и  $\Phi_3 < 0,5 \ \Phi_o$ ;  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  - уровни энергии, что отвечают базовым состояниям кубитов

Сейчас интенсивно изучают также варианты поточного кубита с двумя и тремя ПД. В кубитах с несколькими ПД квантование магнитного потока сквозь отверстие сверхпроводящего контура приводит к установлению следующего соотношения между фазами на все ПД [8. 35]:

$$\sum \varphi_i + \varphi_e = 2 \pi k, \ k \in \mathbb{Z},$$
(5)

где  $\varphi_i$  - перепад фазы на *i* -м ПД, а  $\varphi_e = (2e/\hbar)\Phi_3$  - условная фаза, зависимая от внешнего магнитного потока  $\Phi_3$  сквозь контур. Дело в том, что применение нескольких ПД в сверхпроводящем контуре разрешает значительно уменьшить геометрические размеры контура. А это одновременно уменьшает и влияние на кубит неконтролируемых флюктуаций приведенных внешних электромагнитных и магнитных полей и этим оказывает содействие сохранению когерентности кубитов.

Сверхпроводящие контуры с двумя ПД обычно применяют в сквидах постоянного тока, которые используют как очень чувствительные измерители магнитного потока. В квантовых процессорах их применяют для считывания состояния сверхпроводящих поточных кубитов. Типичная схема сверхпроводящего магнитометра на сквиды с двумя ПД изображена на рис. 8.6, *а.*, где обозначены: 1 - свид постоянного тока с двумя переходами Джозефсона, 2 - источник постоянного тока, 3 - измерительный узел; 4 - катушка обратной связи.



Рис. 8.6. *а* - функциональная схема сверхпроводникового магнитометра; *б* - зависимость напряжения на скиде от магнитного потока

Через сквид 1 пропускают постоянную составляющую электрического тока (так называемый транспортный ток) от источника тока 2. Когда транспортный ток превышает критический ток, то на ПД возникает падение напряжения U, которое измеряет узел 3. Эффект Джозефсона предопределяет характерную для макроскопической интерференции зависимость этого напряжения от магнитного потока, который пронизывает сквид, изображенную на рис. 8.6, б. Видно, что, измеряя напряжение, можно определять величину магнитного потока с точностью магнитного кванта.

В наилучших магнитометрах на таких сквидах достигается чувствительность  $10^{-6} \Phi_0$ . Регулируя постоянный ток от источника 2, можно подобрать средний нужен средний уровень напряжения на сквидах, а с помощью дополнительной петли подмагничивания 4 можно выбрать наиболее удобное расположение рабочей точки на шкале магнитного потока. Изменения напряжения на сквиды усиливаются узлом 3 до нужного уровня и выдаются на выход.

Поведение сквида постоянного тока как кубита в 2-составе сквидовой схемы, изображено на рис. 8.7, *a*, где: 1 - сквид постоянного тока с двумя ПД; 2 - «большой» сверхпроводящий контур с током;  $\Phi_x$  и  $\Phi_c$  - внешние магнитные потоки для точного управления кубитом; 3 - сверхпроводниковый трансформатор магнитного потока; 4 - сквид для считывания.

Базовые состояния кубита определяются малым сверхпроводящим контуром 1 с двумя одинаковыми ПД. Внешний сверхпроводящий контур 2 с ПД большей площади (и, соответственно, большим критическим то-ком) обеспечивает возможность считывания и записи нужного базового состояния кубита. Изменяя магнитный поток  $\Phi_x$ , можно манипулировать глубиной потенциальных минимумов.

На рис. 8.7, б показано, что при  $\Phi_x \approx 0.5 \Phi_0$  можно точно уравнять глубину потенциальных минимумов (кривая 5), а немного изменяя этот магнитный поток, нарушить симметрию кривой (кривая 6) и тем самым заставить кубит перейти в нужное начальное базовое состояние. Изменяя магнитный поток  $\Phi_c$ , можно корректировать высоту потенциального барьера между двумя минимумами (кривые 7 и 8), регулируя стойкость кубита и его чувствительность к внешним влияниям. Вместо внешнего магнитного потока в «большой» сверхпроводящий контур 2 можно ввести источник тока смещения. Управление кубитом можно организовать и дистанционно - с помощью сверхпроводящего трансформатора магнитного потока 3 и дополнительного сквида постоянного тока 4.

На рис. 8.8 показано кубит с тремя ПД. В его сверхпроводящий контур входят 2 одинаковые ПД (ПД1 и ПД2) и третий - ПД3, который имеет намного меньшую площадь и потому большую зарядовую энергию  $E_c$  и меньшую энергию перехода  $E_i$  [8.36 -8.40].

Такие кубиты имеют две степени свободы: перепады фазы на двух одинаковых ПД. Поэтому их еще называют фазовыми. Зависимость потенциальной энергии фазового кубита от суммарного магнитного потока  $\Phi$  сквозь его отверстие имеет форму периодической двумерной поверхности с потенциальными минимумами. Качественно состояния кубита с тремя ПД подобно кубиту с одним ПД, но количественные параметры существенно отличаются, и их удается значительно улучшить.

По левую сторону на рис. 8.8 изображенная схема фазового кубита 1, размещенного внутри сквида постоянного тока 2, а по правую сторону - приведенная электронно-микроскопическая фотография внешнего вида одного из образцов такого кубита. Магнитный поток, который пронизывает отверстие кубита, в такой конструкции одновременно пронизывает и отверстие сквида 2, что разрешает измерять состояние кубита после разнообразных манипуляций с ним.



Рис. 8.7. *а* - схема 2-х сквидового кубита; *б* - возможность управления кубитом



Рис. 8.8. Слева схема кубита 1 с тремя ПД, размещенного в средине скида постоянного тока 2. Справа – фото такой структуры

Была предложена модификация фазового кубита с тремя ПД, в которой средний ПД имеет структуру «сверхпроводник - ферромагнетик - сверхпроводник» (SFS) [8.41 -8.46]. Ток через такой переход есть стабильным лишь тогда, когда сдвиг фаз на нем представляет  $\pi$ . Поэтому такой, более стабильный, кубит называют  $\pi$ -кубитом. При отсутствии внешнего магнитного поля он имеет два основных квантовых состояния, манипулировать которыми разрешает уже очень слабый магнитный поток порядка 0,05  $\Phi_0$ . Расстояние между их энергетическими уровнями  $\Delta E \approx 3.10^{-24}$  Дж. Кубит может иметь очень малые размеры (меньше 1 мкм) и совсем

небольшой ток сверхпроводимости (10<sup>-8</sup> A), что оказывает содействие достижению высокого уровня интеграции.

### Зарядово-фазовые кубиты.

Менее изучены зарядово-фазовые кубиты с ПД, в которых не выполняется ни условие  $E_J >> E_C$ , ни условие  $E_C >> E_J$ , т. е. джозефсоновская и зарядовая энергии - величины одного порядка. Варианты схем таких кубитов изображенные на рис. 8.9, где: ПД1 ПД2 ПД3 - переходы Джозефсона; SCB - изолированный сверхпроводниковый островок; V - измеритель напряжения. Изолированный сверхпроводящий островок SCB соединен здесь с двумя одинаковыми ПД (ПД1 и ПД2), включенными в сверхпроводящий контур.



Рис. 8.9. Варианты схемы зарядово-фазавого кубита: *а* - зарядово-фазовый кубит с двумя ПД; *б* - с тремя ПД

Схему по левую сторону на английском языке называют еще «the single Cooper pair transistor» (SCT). В случае, когда параметры ПД такие, что  $E_c >> E_J$ , эта схема работает в «зарядовом» режиме. Тогда ее применяют для контроля зарядового состояния кубита путем измерения сигналов из индуктивности L. В общем же случае, когда энергии  $E_C$  и  $E_J$  близкие, ни величина заряда на островке, ни магнитный поток через сверхпроводящий контур не определенные, так как соответствующие им операторы в уравнении Шредингера не коммутируют между собой.

Это типично квантово-механическое явление, аналогичное тому, как электрон в атоме не имеет ни определенной координаты, ни определенного импульса. Система является стойкой лишь при определенных дискретных значениях энергии, два наиболее низкие из которых и принимаются за базовые состояния зарядово-фазового кубита.

Неопределенность заряда и магнитного потока сквозь сверхпроводящий контур затрудняет экспериментальное изучение таких кубитов. Но их преимуществом является то, что их состоянием можно руководить и путем изменения внешнего магнитного потока  $\Phi_3$ , и путем изменения напряжения смещения U, и путем изменения тока смещения в схеме на рис. 8.9,  $\delta$ . Это предоставляет дополнительные возможности при объединении многих кубитов в систему.

### Манипулирование сверхпроводящими кубитами.

Выше уже отмечалось, что записывать и считывать информацию в случае зарядовых кубитов можно с помощью специальных электродов, которые проходят вблизи от изолированных сверхпроводящих островков (например, непосредственно под ними), а в случае поточных кубитов - с помощью внешнего магнитного поля и специального сквида, связанного с данным кубитом через магнитный поток.

Мы уже отмечали, что магнитная связь может быть и не непосредственной, а через рамку из сверхпроводника, одна связь - через отверстие, которое расположенно рядом, над или под кубитом, а другая связь осуществляется рядом с измерительным сквидом или с источником импульсов тока записи или считывания.

Сейчас интенсивно изучаются также методы манипулирования кубитами с ПД с помощью импульсов сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля. При теоретическом изучении к стационарному гамильтониану кубита прибавляют потенциал взаимодействия кубита с электромагнитным полем и получают нестационарное уравнение Шредингера, которое описывает эволюцию системы во времени [8.47-8.53].

Теоретические исследования показали, что кубит с ПД в этом взаимодействии ведет себя как высокодобротный колебательный контур (осциллятор). Поэтому он существенно взаимодействует лишь с теми частотными компонентами электромагнитного поля, которые отвечают собственным резонансным частотам кубита:

$$v_{ij} = (E_i - E_j)/h$$
, (8.6)

т. е. отвечают собственным резонансным частотам его переходам с *i*-го разрешенного энергетического уровня на *j*-ый.

Если, например, кубит находится в базовом состоянии  $|0\rangle$  и на него начинает действовать электромагнитное поле с резонансной частотой  $v_{01}$ , которая отвечает энергии перехода в состояние  $|1\rangle$ , то под влиянием этого поля вероятность  $p(|0\rangle)$  считать с кубита  $|0\rangle$  уменьшается со временем от 1 до 0. СВЧ импульсы с продолжительностью, при которой вероятность проявить кубит в состояниях  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  становится одинаковой  $(p(|0\rangle) = (p|1\rangle) = 0,5)$ , называют  $\pi/2$ -импульсами.

Такие значения вероятностей означают, что после действия  $\pi/2$ импульса кубит находится в смешанном состоянии ( $|0\rangle+|1\rangle$ ). При дальнейшем взаимодействии с СВЧ-импульсом квантовое состояние кубита эволюционирует в направлении базового состояния  $|1\rangle$ . СВЧ-импульсы с продолжительностью, при которой кубит окончательно переходит в состояние  $|1\rangle$ , т. е.  $p(|0\rangle) \approx 0$ , а  $p(|1\rangle) \approx 1$ , - называют  $\pi$ -импульсами. Продолжительность  $\pi/2$ - и  $\pi$ -импульсов зависит от амплитуды СВЧ-колебаний: чем она большая, тем быстрее происходит изменение состояния и тем короче  $\pi$ импульс.

В случае поточных кубитов наиболее эффективное взаимодействие имеет место тогда, когда вектор магнитной индукции  $\vec{B}$  электромагнитного поля направленный перпендикулярно к плоскости сверхпроводящего контура, а в случае зарядовых кубитов - тогда, когда вектор напряженности электрического поля  $\vec{E}$  ориентированный перпендикулярно к плоскости джозефсоновского барьера [8.54, 8.55].

Поскольку в поточных кубитах и сквидах положение энергетических уровней зависит от внешнего магнитного поля или/и от тока смещения, то с помощью этих факторов можно несколько изменять резонансные частоты и тем самым руководить извне результатом взаимодействия с электромагнитным полем. Экспериментальные исследования полностью подтвердили теоретические выводы. Таким образом, действуя на кубит СВЧимпульсами резонансной частоты и нужной продолжительности, можно выполнять над ним квантовую логическую операцию поворота вектора состояния кубита на любой соответствующий угол.

Взаимодействие СВЧ-импульсов с парой поточных кубитов, между которыми имела место слабая индуктивная связь:

$$k = 2M / L \approx 0,001$$
,

где L - собственная индуктивность каждого кубита, M - их взаимная индуктивность. Когда СВЧ- импульс имеет резонансную частоту  $V_{|10\rangle \rightarrow |11\rangle}$ , то система кубитов из базового состояния  $|10\rangle$  начинает быстро эволюционировать в направлении состояния  $|11\rangle$ .

Вероятность считывания  $p(|10\rangle)$  постепенно уменьшается от 1 до 0, вместе с тем  $p(|11\rangle)$  - возрастает от 0 до 1. После действия  $\pi/2$  - импульса система находится в смешанном состоянии ( $|10\rangle + |11\rangle$ ). Из базового состояния  $|11\rangle$  в результате взаимодействия с резонансным электромагнитным полем система эволюционирует в направлении состояния  $|10\rangle$ : после  $\pi/2$ -импульса - находится в смешанном состоянии ( $|10\rangle + |11\rangle$ ), а после  $\pi$ -импульса - уже в состоянии  $|10\rangle$ .

Если СВЧ-импульс действует лишь на второй кубит системы, то при начальных базовых состояниях  $|00\rangle$  и  $|01\rangle$  система так и остается в начальном состоянии. Если же систему сначала с помощью  $\pi/2$ -импульса, поданного на первый кубит, перевести в смешанное состояние ( $|00\rangle + |10\rangle$ ) или ( $|01\rangle + |11\rangle$ ), то после действия на второй кубит  $\pi$ -импульса система переходит в смешанное состояние ( $|00\rangle + |11\rangle$ ), или соответственно - в состояние ( $|10\rangle + |01\rangle$ ). Таким образом оказалось, что систему с двух индуктивно связанных кубитов, действуя на каждый кубит отдельно резонансными СВЧ-импульсами, можно использовать как квантовый логический вентиль «Контролируемое возражение» (CONTROLLED-NOT), который есть 2 - универсальным кубитовым квантовым вентилем.



Рис. 8.10. Логическая схема универсальной многокубитной квантовой операции «контролированное унитарное преобразование» - *a* ; схема энергетических уровней кубитов и резонансного взаимодействия, когда внешний магнитный поток Φ<sub>3</sub>=(0,5 - δ) Φ<sub>0</sub> - δ; то же самое то же самое при Φ<sub>3</sub>=(0,5 + δ) Φ<sub>0</sub> - 6; схема энергетических уровней кубита и внерезонансного взаимодействия, когда Φ<sub>3</sub>=(0,5 - δ) Φ<sub>0</sub> - *c*; тоже самое когда Φ<sub>3</sub>=(0,5 + δ) Φ<sub>0</sub> - *d* 

На рис. 8.10, *б*, *в*, *г*, *д* представлены схемы энергетических уровней кубитов при резонансном и внерезонансном взаимодействиях при разных значениях магнитного потока  $\Phi_3$ .

В 2006 году обоснована возможность реализации с помощью электромагнитного поля универсальной многокубитной квантовой логической операции «контролируемое унитарное преобразование» (n-qubit controlled-U gate) и описана последовательность нужных для этого действий [8.56]. Логическая схема такой операции изображена на рис. 8.10, *a*.

Темными кружочками условно изображенные контролирующие кубиты, а квадратиком с пометкой U - контролируемый кубит, над которым выполняется любое однокубитное унитарное преобразование, т. е. поворот вектора состояния кубита на сфере Блоха на заданные углы вокруг координатных осей.

Но это унитарное преобразование реализуется лишь в том случае, если все контролирующие кубиты находятся в базовом состоянии |111...11⟩. Если же хотя один из них будет в базовом состоянии |0⟩, то унитарное преобразование состояния контролируемого кубита не реализуется. Для выполнения указанной многокубитной квантовой логической операции в микроволновом резонаторе («cavity QED») возбуждается и поддерживается стоящая СВЧ-волна. Все кубиты располагаются в ее кучностях. Следует отметить, что при длине волны порядка 10 мм протяжность «кучности» представляет около 1мм. И если «шаг» размещение кубитов будет составлять 30 мкм, то в одной «кучности» на площади 1 мм<sup>2</sup> поместятся до 1 000 миниатюрных кубитов.

В этом методе используются не 2, а 3 наиболее низкие энергетически равные кубита (рис. 8.10,  $\delta$ ): (ю, (1) и. (2) Если внешний магнитный поток  $\Phi_3 = 0.5\Phi_0$  сквозь отверстие кубита немного уменьшить к (0.5 -  $\delta$ ) $\Phi_0$ , то потенциальная кривая кубита становится асимметричной, и энергетический уровень, который отвечает базовому состоянию (ю, становится низшим. Переход из него на энергетический уровень (12), расположенный выше потенциального барьера между минимумами, становится резонансным со стоящей волной, и кубит за короткое время переходит из уровня (ю) на уровень  $|2\rangle$ . Когда теперь увеличить  $\Phi_3$  к значению (0,5+ $\delta$ ) $\Phi_0$  асимметрия потенциала изменяется на противоположную (рис. 8.10, *в*), низшим становится энергетический уровень, который отвечает базовому состоянию  $|1\rangle$ , и под действием резонансной стоящей волны кубит за короткое время переходит из уровня  $|2\rangle$  на уровень  $|1\rangle$ .

Теоретически описанно квантово-механическое взаимодействие кубитов со стоящей волной в резонаторе, а через нее - и между собой. Оказалось, что взаимодействие возможно не только на резонансных, а и на внерезонансных частотах. Это показано на рис. 8.10, c и 10, d. Энергии кванта стоящей волны достаточно здесь для возбуждения кубита к уровню, несколько ниже  $|2\rangle$ , но высшего за потенциального барьера между миниму-

мами. По оценке авторов, для реализации n-кубитной квантовой логической операции «контролируемое унитарное преобразование» нужно (2п + 11) «шагов» (в классической вычислительной технике это называют «микрооперациями»).

Таким образом, на сегодняшний день для кубитов с ПД разработанны не только методы записи и считывания из них информации, а и эффективные методы реализации в них функционально полного набора квантовых логических операций.
## 8.11. Системные вопросы организации кубитов

Исследований по вопросам системной организации работы функционально полных квантовых процессоров на кубитах с ПД пока еще маловато. Одними из первых исследованы, в частности, вопросы о том, как лучше объединить массив кубитов в единую систему. Возможные способы объединение рассмотрено на примере лишь двух кубитов с ПД. Это в большом массиве есть возможным вариант, когда каждый кубит взаимодействует через слабую емкостную или индуктивную связь лишь со своими ближайшими соседями, и только совокупность всех этих связей объединяет кубиты в систему.

Но такой вариант, его возможности и недостатки, насколько нам известно, еще не проанализированы даже теоретически. Теоретически более понятным есть вариант, когда все кубиты массива соединены с общим для всех высокодобротным колебательным *LC* контуром. Высокая добротность нужна для того, чтобы контур не отбирал от кубитов энергию.

Например, в массиве зарядовых кубитов, структура которого изображена на рис. 8.3, e, такой контур может быть включен последовательно с общим верхним электродом S. Если собственная частота LC - контура существенно отличается от резонансных частот отдельных кубитов, то этот контур почти не влияет на динамику каждого из них. И в тот же время изменение состояния любого из них через общий потенциал на контуре влияет на все другие заряды кубитов.

В случае поточных кубитов весь их массив может быть размещен в отверстии общей сверхпроводящей «катушки» индуктивности. И тогда небольшие изменения собственного магнитного потока через любой из них сразу же будут влиять на состояние всех других кубитов.

В экспериментах исследовались системы из 4 кубитов, каждый с тремя ПД в сверхпроводящем контуре. Связь между ними обеспечивался общим распределенным ПД (ферромагнитным или антиферромагнитным). Состояние кубитов отслеживалося с использованием метода измерения низкочастотного импеданса сверхпроводящего контура, внутри которого находились кубиты и, значит, были с ним магнитно связанны.

Экспериментальные измерения показали, что система в целом вела себя в полном соответствии с ее квантово-механической теоретической моделью. Кубиты легко переводились в сплетенное состояние и каждым из них можно было отдельно манипулировать [8.57].

Другим системным вопросом является индивидуальная адресация к каждому или хотя бы к некоторым кубитам в большом их массиве. Экспериментально испытан способ адресации к отдельному поточному кубиту одновременно через две независимых шины, пропусканием электрического тока, из-за которого создаются считываемые импульсы магнитного потока. Показательно, что такая система считывания может реально функционировать. С кубитов, на которые подается лишь один считываемый импульс магнитного потока, считывания не происходило, и влияние на их декогеренцию было незначительным.

Следующий системный вопрос – это возможность оперативного установления и прерывание связей между кубитами массива, связей между ними и внешними схемами, между отдельными подсистемами квантового процессора. Интересно предложение относительно возможности такого оперативного регулирования в случае, когда связь осуществляется через сверхпроводящую линию трансформатора магнитного потока [8.58]. Для этого в линию последовательно включают так называемый вертикальный джозефсоновский интерферометр (ВДИ, англ. Vertical Josephson Interferometer - VJI). Его 3-пластовая структура Nb-AlO<sub>x</sub>-Nb в вертикальном разрезе изображена на рис. 8.11, *а*.



Рис.8.11. Структура вертикального джозефсоновского интерферометра (вертикальный разрез) – а; схема его применения – б, где 1 и 2 кубиты, соединенные между собой трансформатором магнитного потока 3;
4 - последовательно включенный ВДИ; Вх - управляющее магнитное поле

При ее изготовлении перед технологической операцией вакуумного напыления верхнего сверхпроводника (ниобия) в относительно толстом слое изолятора (толщиной около 0,3 мкм) вытравливают углубление так, чтобы после напыления Nb между нижним и верхним сверхпроводниками остались лишь тонкие туннельные барьеры с  $AlO_x$  толщиной около 1нм. Образованный ВДИ с двумя ПД отмечено на рис. 8.11, *а* штриховой линией циркулирующего сверхпроводящего тока. Величину этого тока можно регулировать, изменяя горизонтальный магнитный поток сквозь его вертикальное отверстие. От этого зависит то, при каком значении «транспортного» тока  $I_{ex}$ , который течет в сверхпроводящем трансформаторе, суммарный ток через один из ПД превысит критический, и сверхпроводимость потеряется.

Таким образом можно точно регулировать максимальную величину тока через сверхпроводящий трансформатор. По правую сторону на рис. 8.11, *б* показанная схема включения ВДИ в электрический круг сверхпроводящего трансформатора 3 между поточными кубитами 1 и 2. Экспери-

ментальные измерения доказали, что коэффициент передачи магнитного потока можно таким образом контролировано изменять минимум в 40 раз с частотой порядка нескольких МГц.

Еще один системный вопрос заключается в возможности временного запоминания квантового состояния кубитов с последующим возвращением их в то же самое состояние.

С целью теоретической возможности реализации такой сверхоперативной квантовой памяти для сверхпроводящих зарядовых кубитов предложено использовать высокодобротные пьезоэлектрические резонаторы, изготовленные с помощью технологии НЕМС (наноэлектромеханических систем).

Квантовая информация в таких резонаторах может сохраняться десятки наносекунд. Восстановление квантового состояния будет происходить с надежностью воспроизведения более 91%. Это важно, так как ряд уже предложенных программ квантовых вычислений предусматривают использование такой памяти.

Еще одним системным вопросам является возможность передачи через внутреннюю шину связи произвольной квантовой информации от одной подсистемы процессора к другой. Это можно осуществить через линию из последовательно соединенных сверхпроводниками зарядовых кубитов.

Исследована точность такой передачи в зависимости от коэффициента передачи между звеньями, которая зависит от количества звеньев, продолжительности передачи и величины динамического шума. Такая шина квантовой связи может быть реализована с использованием современной технологии.

# 8.12. Совместимость сверхпроводящих кубитов с другими схемами квантовых процессоров

С целью оптимизации сверхпроводящих кубитов и схем записи, считывания, квантовой логики в разных лабораториях мира интенсивно изучают, какого типа ПД и с какими параметрами дают наименьшую декогеренцию, наименьшее влияние на другие схемы квантового процессора. Такая оптимизация нуждается в значительной экспериментальной работе.

Например, исследовали экспериментально осцилляции Рабе и определили время декогеренции в частотной области от 6 до 7,2 ГГц для трех типов фазовых сквидов с разным типом сверхпроводника. Исследователи установили, что наибольшее время сохранения когерентности обеспечивают ПД с алюминиевыми сверхпроводниками [8.61].

Вместе с тем они приходили к выводу, что флюктуации внешнего магнитного потока не является главным фактором декогеренции, как это до сих пор ожидалось. В считываемых сквидах ПД типа Sc работает быст-

рее и дает большую амплитуду сигналов, чем ПД типа SIS. Считываемый сквид с ПД типа Sc имеет чувствительность, которая определяется лишь квантовым шумом усилителя.

Шунтирование ПД типа SIS в сверхпроводящих поточных кубитах нелинейными переходами типа SIN (сверхпроводник - изолятор - нормальный металл) изменяет динамику кубита в лучшую сторону [8.59]. В частности, значительно уменьшаются дробовой шум электрического тока, электромагнитное влияние на соседние кубиты, демпфируются колебания, которые обычно возникают при считывании состояния кубитов и выполнении логических операций над ними.

Описанны теоретическая модель и экспериментальные данные с использованием шунтов со структурой Nb/AlO<sub>x</sub>/AuPd при температурах ниже 1,4 К. Теоретически и экспериментально исследована структура «кубит + считываемый сквид», изображена на рис. 8.8. Показано, что оптимальное шунтирование переходов Джозефсона во внешнем считываемом сквиде может значительно уменьшить влияние измерительного сквида на кубит и оказывать содействие продолжению состояния когерентности последнего на порядок – вплоть до значений порядка 200 мкс. Наиболее оптимальным является чисто емкостное шунтирование каждого с двух симметричных ПД [8.60].

Как было уже указано, квантовое состояние сверхпроводящего кубита в общем случае есть «смесью» его базовых состояний. Каждому квантовому состоянию кубита можно поставить в соответствие так называемый вектор Блоха или точку на сфере единичного радиуса. За одну серию измерений можно определить проекцию вектора Блоха лишь на одну из координатных осей. Чтобы определить все проекции и детальнее знать квантовое состояние кубита, надо провести несколько серий измерений. Всю процедуру вместе называют томографией квантового состояния. Были предложены и детально рассмотренные томографичные процедуры, необходимые для определения квантового состояния единичного сверхпроводящего кубита, пары таких кубитов и ансамбля с многих кубитов.

Указано на возможность реализации предложенных процедур томографичных измерений для ансамблей с многих сверхпроводящих кубитов в пределах имеющегося в них времени когерентности порядка 5-20 нс. Важность томографичных измерений вытекает из того, что именно такие измерения и разрешают детально разобраться в механизмах квантовых вычислений, оптимизировать их ход.

# 8.13. Сверхпроводящие квантовые процессоры

В направлении реализации функционально полных квантовых процессоров на ПД пока что делаются лишь отдельные начальные шаги. В 2007 году канадская компания D-Wave сообщила о создании квантового компьютера «D-Wave Systems Orion».

Он был представлен печати в Музее истории компьютерных технологий в известной Кремниевой долине (США). Квантовый процессор этого компьютера состоит из 16 поточных кубитов с ПД, организованных в матрицу 4х4 (микрофотография на рис. 8.12, *a*). Вместе с периферийными электронными узлами он смонтирован в корпусе микросхемы (рис. 8.12,  $\delta$ ), которая устанавливается на криогенный носитель (рис. 8.12, по левую сторону). Последний опускают в криостат с жидким гелием.

Во время работы квантовый процессор поддерживают при температуре порядка мили кельвинов, очень близкой к абсолютному нулю. Работа процессора была продемонстрирована на примере дистанционного решения нескольких специфических задач. Подпрограммы выявления и исправление ошибок через небольшое количество кубитов задействованные не были. Дальнейшие детали конструкции и организации работы квантового процессора «Орион» не разглашаются.

Конечно, действующий 16-экспериментальный образец кубитного квантового процессора - это еще далеко не полноценный квантовый процессор с сотнями - тысячами кубитов, который необходим, чтобы окончательно убедиться в эффективности квантовых методов обработки информации, получить прогнозируемые преимущества и оправдать затраты на их создание. Тем не менее это, без сомнения, важный шаг в нужном направлении.

Прогнозы специалистов относительно перспектив практической реализации полноценных квантовых процессоров с сотнями - тысячами кубитов очень расходятся: от пессимистических (будто такие процессоры не будут реализованы никогда) к осторожным (на это нужно десятки лет) и оптимистичных (собирается реализовать их уже за несколько лет).

Суммируя материалы раздела на сегодняшний день, следует отметить, что за последние двадцать лет цифровая сверхпроводниковая электроника испытала несколько существенных взлетов и падений. При этом общемировой уровень активности оставался примерно постоянным, но география исследований менялась, нередко кардинальным образом.

Первый взлет джозефсоновской технологии пришелся на Соединенные Штаты Америки начала 80-х годов: компьютерный гигант IBM объявил о планах по созданию сверхпроводникового суперкомпьютера с тактовой частотой в несколько гигагерц. Ученые из IBM не стали применять БОК логику, которая в то время еще только рождалась за «железным занавесом», а использовали так называемую *вольтовую логику* (voltage-stage logic, MVTL).

Сигналы в MVTL представлялись так же, как и в КМОП, уровнями напряжения, но передавались по сверхпроводниковым линиям, а хранились в сверхпроводниковых интерферометрах в виде уже знакомых нам квантов магнитного потока. Существенным недостатком MVTL являлось требование глобального высокочастотного тактирования, что сводило на нет все преимущества перед полупроводниками (по скорости и по энерговыделению). Отсутствие ясных перспектив и конурентоспособности привело к тому, что «ай-би-эмовский» проект, породив на свет прототипный примитивный четырехбитный микропроцессор, приказал долго жить. Коллектив учёных и инженеров, работавших над процессором, отпочковался от IBM и возродился, как Феникс, спустя десять лет - в образе компании "Хайпрес" (HYPRES, Inc.), о которой пойдет речь ниже.



Рис. 8.12. Микрофотография 16-кубитного квантового процессора «Орион» *a* ; сверхпроводящая часть компьютера в сборе – *б* (слева — процессор, закрепленный на криогенном насосе)

В середине 80-х годов центр мировой «джозефсоники» переместился в Японию - в компании Hitachi и NEC. Японцы были неоригинальны и в качестве темы нового проекта выбрали четырехбитный микропроцессор, основанный на логике MVTL. Не удивительно, что финал японского проекта в точности совпал с финалом его предыдущей, американской, реинкарнации: после демонстрации работающего чипа с микропроцессором на очередной международной конференции по сверхпроводниковой электронике (ISEC) работы были свернуты. Очередное падение сверхпроводниковой микроэлектроники совпало с крушением «железного занавеса», и новорожденная, но еще не окрепшая БОК логика «вырвалась» на просторы Европы. Кроме уже существовавших к тому времени лаборатории криоэлектроники физического факультета МГУ имени Ломоносова и технологического центра в Институте Радиолектроники (ИРЭ) АН СССР, лаборатории по изучению БОК логики открылись в нескольких немецких и шведских университетах.

Интерес к БОК логики «подогревался» открытием так называемой *высокотемпературной сверхпроводимости* (керамических сплавов, переходящих в сверхпроводящее состояние при температуре в 77 градусов Кельвина получаемом в жидком азоте, а не гелии).

В качестве перспективных областей применения БОК логики впервые стали фигурировать высокоточные аналого-цифровые и цифроаналоговые преобразователи (АЦП и ЦАП) [8.62-8.68]. К сожалению, поразивший советскую науку кризис привел к тому, что лаборатория криоэлектроники, а за ней и сотрудники ИРЭ в полном составе переехали в США и в Европу.

Следующий взлет джозефсоновской схемотехники и технологии снова пришелся на США: на уже упоминавшиеся Университет штата Нью-Йорк в Стони-Бруке (SUNY at Stony Brook) и фирму HYPRES [8.69-8.73]. Позднее к исследованию БОК логики подключились Университет Рочестера (University of Rochester), Университет Беркли (UCB) и коммерческие фирмы Westinghouse (ныне Northrop Grumman), Conductus и TRW. Одновременно разработки устройств на базе БОК логики начались в Японии, в Электротехнической лаборатории (ETL), и компании NEC.

В настоящее время в мире насчитывается более двух десятков групп, ведущих исследования в области БОК логики. Основными применениями цифровой сверхпроводниковой микроэлектроники считаются: АЦП и их близкие родственники, высокоточные квантовые магнитометры (SQUID); ЦАП и их родственники, программируемые генераторы сигналов; телекоммуникационные коммутаторы, и, конечно же, самый главный и самый масштабный по финансированию проект американского суперкомпьютера XXI века с производительностью в 10<sup>15</sup> операций с плавающей запятой в секунду.

Сверхпроводниковые микросхемы, помимо HYPRES, который является признанными мировым лидером, изготавливаются в Беркли, Стони-Бруке, TRW, Conductus, ETL и NEC [8.74 -8.76]. Из коммерческих приложений следует отметить сверхпроводниковые БОКЛ-магнитометры производства Conductus, которые с успехом используются в многочисленных американских клиниках для наблюдения за сигналами головного мозга человека, и самый быстрый в мире АЦП, сделанный в HYPRES.

Выполнение такого крупного проекта, как сверхпроводниковый суперкомпьютер, позволит сформировать инфраструктуру для изготовления и последующей эксплуатации криогенных ИС, в частности, будут решены вопросы, связанные с необходимостью использовать сверхнизкие рабочие температуры. Эта инфраструктура может способствовать более широкому применению сверхпроводниковых вычислительных устройств, например, в компьютерах масштаба терафлопс (10<sup>12</sup> операций в секунду).

Не исключено, что достаточно хороший рынок может получить настольный сверхпроводниковый компьютер масштаба 1 терафлоп. Именно прототип такого компьютера будет создан на 4 этапе работ по проекту НТМТ. Такая система будет стоить значительно дешевле и будет существенно компактнее, чем ее аналог на базе полупроводниковых КМОП-схем.

По многим оценкам, полупроводниковая промышленность может создать в ближайшие 7 лет настольную машину производительностью 20 гигафлопс ( $20x10^9$  операций в секунду) и стоимостью 20000 дол. США. За это же время сверхпроводниковый настольный вариант может достичь «терафлопной» ( $10^{12}$ ) производительности, правда, при стоимости в 100 000 дол. США. Это в 10 раз лучше по соотношению цена/производительность.

Сегодняшний мировой рынок рабочих станций высокой производительности (сейчас – 1 гигафлопс) составляет 20 млрд. дол. США. В сегодняшних ценах система рефрижерации для настольной сверхпроводниковой терафлопной машины может составить 5 000 дол. США. В настоящее время сверхбыстродействующие машины каждый год приобретает 750 тысяч организаций в мире, и наверняка какая-то часть из них все же предпочтет настольный терафлопный компьютер.

# Список литературы к разделу 8

8.1. Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность, 2-е изд-е. – Москва – Ижевск: НИЦ РХД, 2002. – 320 с.

8.2. Сергиєнко И., Гупал А. Современная математика — объединение дедуктивного и индуктивного подходов //Вестник НАН Украины, 2003.—№ 1. 8.3. Манин Ю. И. Вычислимое и невычислимое. — Г.: Советское радио, 1980. — 128 с.

8.4. Войтович И. Д. Разработка схемотехнических основ построения элементов и устройств ЭВМ на эффекте Джозефсона, а также методов их изготовления: докторская диссертация – Киев, 1980. – 445 с.

8.5. Feynman R. Simulating physics with computers // International Journal of Theoretical Physics, 1982. – Vol. 21. –  $\Gamma$ . 467–488.

8.6. Feinman R.P. Quantum Mechanical Computer // Foundations of Physics. – 1986. – № 16 (6). – P. 507–531.

8.7. Deutsch D. Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer // Proc. Roy. Soc. Lond, 1985. – Vol. A 400. – P. 97 – 117.

8.8. Deutsch D. Quantum computational networks // Proc. Roy. Soc. Lond. – 1989. – Vol. A 425. – P. 73–90.

8.9. Холево А. С. Введение в квантовую теорию информации. – Г.: МЦНМО, 2002. – 128 с.

8.10. Бауместер Д. и др. Физика квантовой информации / Д. Бауместер, А. Экерт, А. Цайлингер. – Г.: Постмаркет, 2002. – 375 с.

8.11. Вакарчук И. О. Квантовая механика. – Львов: ЛДУ им. И. Франко, 2007. – 848 с.

8.12. Юхновский И. Р. Основы квантовой механики. – К.: Лыбидь, 2002. – 392 с.

8.13. Федорченко А. М. Теоретическая физика. – К.: Высшая школа, 1993. – Т. 2. – 415 с.

8.14. Schumacher B. Quantum coding // Phys. Rev. – 1995. – Vol. A 51. – P. 2738–2747.

8.15. Ekert A. Quantum cryptography based on Bell's theorem // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 67. – P. 661–663.

8.16. Bennett C. H., Wiesner S. J. Communication via one- and two-particle operations on Einstein-Podolsky-Rosen states // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 2881 – 2884.

8.17. Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels / C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crepeau et al. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70. – P. 1895–1898.

8.18. Bennett C. H. Quantum information and computation // Phys. Today. – 1995. – Vol. 48. – N 10. – P. 24–30.

8.19. Стин А. М. Квантовые вычисления. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 100 с.

8.20. Стикс Г. Квантовая криптография прошла путь вот теоретических исследований и лабораторных опытов к коммерческих изделий // В мире науки (Scientific American), 2005. – № 4. – С. 26–31.

8.21. Bernstein E., Vazirani U.V. Quantum complexity theory // Society for Industrial and APPLIED Mathematics Journal on Computing. – 1997. – Vol. 26, N 5. – P. 1411–1473.

8.22. Shor P.W. Algorithms for quantum computation: Discrete logarithms and factoring // Proc. 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science (IEEE Press). – 1994. – P. 124–134.

8.23. Lenstra A., Lenstra H. The Development of the Number Field Sieve. Volume 1554 of Lecture Notes in Mathematics. – Springer Verlag, 1993. – 128 p.

8.24. Grover L.K. A fast quantum mechanical algorithm for database search // Proc. Of the Twenty-Eighth Annual ACM Symposium on the Theory of Computing. – Philadelphia, Pennsylvania, 1996. – 22–24 May. – P. 212–219.

8.25. Ожигов Ю. И. Квантовые вычисления: учебно-методическое пособие.
− Г.: МГУ, факультет ВМИК, 2003. – 104 с.

8.26. Китаев А. и др. Классические и квантовые вычисления / А. Китаев, А. Шень, М. Вялый. – Г.: МЦНМО, 1999. – 192 с.

8.27. Kross A. A layered software architecture for quantum computing design tools // IEEE. – 2006. – Jan. – P. 43–47.

8.28. QCLA Programming Language for Quantum Computers // Web-sate www.qcl0.6.3.

Unruh W. G. Maintaining coherence in quantum computers // Phys. Rev. – 1995. – Vol. A 51. – P. 992–997.

8.29. Quantum computers, factoring and decoherence / I. L. Chuang, R. Laflamme, P. W. Slior et al. // Science. – 1995. –Vol. 270. – P. 1633–1635.

8.30. Haroche S., Raimond J.-M. Quantum computing: dream or nightmare? // Phys. Today. – 1996. – August. – P. 51–52.

8.31. Palma GM. Quantum computers and dissipation / GM. Palma, K.-A. Suominen, A.K. Ekert // Proc. Roy. Soc. London. – 1996. – Vol. A 452. – P. 567–584.

8.32. Stean A. M. Multiple particle interference and quantum error correction // Proc. Roy. Soc. London. – 1996. – P. 2551–2577.

8.33. Steane A. M. Overhead and Noise Threshold of Fault-Tolerant Quantum Error Correction // LANL E-print arXiv: quant-ph/0207119. – 2002.

8.34. Shor P. W., Laflamme R. Quantum analog of the MacWilliams identities for classical coding theory // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 1600–1602.

8.35. Китаев А.Ю. Квантовые вычисления: алгоритмы и исправление ошибок // УМН. – 1997. – Т. 52, Вып. 6 (318). – С. 53–112.

8.36. Quantum Computation and Spin Electronics / D. P. DiVincenzo, G. Burkard, D. Loss et al. // LANL E-print: cond-mat/9911245. – 1999. – 28 p.

8.37. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. – М.: Техносфера, 2005. – 444 с.

8.38. Кокин А. А. Твердотельные квантовые компьютеры на ядерных спинах. – Москва–Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2004. – 204 с.

8.39. Bukowski T. J., Simmons J. H. Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2003. – Vol. 27 (3–4). – P. 119–142.

8.40. Size-dependent properties of CdSe quantum dots / S. Neeleshwar, C.L. Chen, C.B. Tsai et al. // Phys. Rev. – 2005. – Vol. 71. – P. 201–307.

8.41. Ткач Н. В., Маханец А. М. Спектры и времена жизни квазичастиц в открытой квантовой точке, окруженной одинаковыми барьерами в цилиндрической квантовой проволоке // ФТТ. – 2005. – Т. 47 (3). – С. 550–555.

8.42. Hughes R.J. et al. The Los Alamos Trapped Ion Quantum Computer Experiment // Fortschr. Phys. – 1998. – N 4 5. – P. 329–361.

8.43. Wineland D.J. et al. Experimental issues in coherent quantum-state manipulation of trapped ions // J. Res. Natl. Inst. Stand. Tech. – 1998. – N 103. – P. 259.

8.44. Anderlini M. et al. // Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 452.

8.45. Cavity Quantum Electrodynamics / H. Walther, B.T. H. Varcoe, B.-G. Englert et al. // Rep. Prog. Phys. – 2006. –Vol. 69 (5). – P. 1325–1382.

8.46. Entanglement Persistency of Multiphoton Entangled States / M. Bourennane, M. Eibl, S. Gaertner et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96 (10). – P. 100–102.

8.47. Мельниченко Э. В., Маныкин Э. А. Квантовые вычисления на основе технологии нелинейной оптики // Науч. сессия МИФИ–2004: сб. науч. тр. – М.: МИФИ, 2004. – Т. 4. – С. 236–237.

8.48. Ораевский А. Н. Когерентные компьютеры! // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т. 91, № 3. – С. 467.

8.49. Электроны на марше // Компьютеры. – 2001. – № 41 (418).

8.50. Wendin., Shumeiko. S. Quantumbits with Josephsonjunctions (RewiewArticle) //Физика низких температур. – 2007. – Т. 33, № 9. – С. 957–981.

8.51. Омельянчук А. Н., Оболенский М. А. Квантовые компьютеры и джозефсоновские кубиты // UNIVERSITATES. Наука и просвещение. – 2005. - № 2 (22). – С. 24; № 3 (23). – С. 18.

8.52. Корнев В. К. Эффект Джозефсона и его применение в сверхпроводниковой электронике // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 8. – С. 83–90.

8.53. Castellano M. G. Macroscopic quantum behavior of superconducting quantum interference devices // Fortschr. Phys. – 2003. – Vol. 51, N 4–5. – P. 288–294.

8.54. An integrated system of SQUIDs for the stady of macroscopic quantum coherence / M. 8.54. Cosmelli, M.G. Castellano, R. Leoni et al. // Supercond. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 14, Oct. – P. 1031–1034.

8.55.Supercoducting tunable flux qubit with direct readout scheme / F. Chiarello, P. Carelli, M.G. Castellano et al. // Supercond. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 18, Aug. – P. 1370–1373.

8.56. Potencial Characterization of a Double SQUID Device for Quantum Computing Experiments / Chiarello F., Carelli P., Castellano M. et al. // IEEE Transactions on applied Superconductivity. – 2007. – P. 1051–8223.

8.57. Yamashita T. Supercoducting n qubit with three Josephson junctions / T. Yamashita, S. Takahashi, S. Maekawa // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – P. 132501.

8.58. Kis Z., Paspalakis E. Arbitrary rotation and entanglement of flux SQUID qubits // Physical Review. – 2004. – Vol. B69. – P. 024510.

8.59. Ke-Hui Song, Zheng-Wei Zhou and Guang-Can GUO. Quantum logic gate operation and entanglement with superconducting quantum interference devices in a cavity via a Raman transition // Physical Review. – 2005. Vol. A71. – P. 052310.

8.60. Aravantinos-Zafiris N., Paspalakis E. Influence of the asymmetry of the potential on the dynamics of two-level superconducting quantum interference device qubit // Physical Review. -2005. - Vol. A72. - P. 014303.

8.61. Resonant Readout of a Persistent Current Qubit / J. C. Lee, W. D. Oliver,
T. P. Orlando et al. // IEEE Transactions on applied Superconductivity. - 2005.
- Vol.15, N 2. - P. 841-844.

8.62. Zhongyuan Zhou Han Quantum Entanglement and Controlled Logical Gates Using Coupled SQUID Flux Qubits / Zhongyuan Zhou, Shih-I Chu, Siyuan Han // IEEE Transactions on applied Superconductivity. – 2005. – Vol.15, N 2. – P. 833–836.

8.63. Chui-Ping Yang, Siyuan Han Realization of an n-qubit controlled-U gate with superconducting quantum interference devices or atoms in cavity QED // Physical Review. – 2006. – Vol. A73. – P. 032317.

8.64. Four-Qubit Device with Mixed Couplings / M. Grajacar, A. Izmalkov, van der S.H.W. Ploeg et al. // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96.

8.65. Flux qubits and readout device with two independent flux lines / B.I.T. Plourde, T.L. Robertson, P.A. Reichardt et al. // Physical Review. – 2005. – Vol. B72.

8.66. Tunable Josephson Devices for Quantum Computation / V. Corato, C. Granata, S. Rombetto et al. // IEEE Transactions on applied Superconductiviti. – 2007. – Vol.17, N 2. – P. 132–135.

8.67. Pritchett E. J., Geller M. R. Quantum memory for superconducting qubits // Physical Review. – 2005. – Vol. A72. – P. 010301. 8.68. Romito A. Solid-state quantum communication with Josephson arrays / A. Romito, R. Fazio, C. Bruder // Physical Review. – 2005. – Vol. B71. – P. 100501.

8.69. Measurements of Decoherence in Three dc SQUID Phase QUbits / H. Paik, B. K. Cooper, S. K. Dutta et al. // IEEE Transactions on applied Superconductiviti. – 2007. – Vol.17, N 2. – P. 120–123.

8.70. Shnyrkov V. I., Melnik, S. I. Quantum detector based on a superposition of macroscopic states in phase qubit // Физика низких температур. – 2007. – Т. 33, янв. – С. 22–31.

8.71. Josephson junctions with nonlinear damping for rapid single-fluxquantum-qubit circuits / A. B. Zorin, M. I. Khabov, D. V. Balashov et al. // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86. – P. 032501.

8.72. Superconducting quantum interference device with frequency-dependent damping: Readout of flux qubits / T. L. Robertson, B. L. T. Plourde, T. Hime et al. // Physical Review. – 2005. – Vol. B72. – P. 024513.

8.73. Walls T.J. Josephson Junction Comparator as a Quantum-Limited Detector for Flux Qubit Readout / T. J. Walls, D. A. Averin, K. K. Likharev // IEEE Transactions on applied Superconductivity. – 2007. – Vol.17, N 2. – P. 136 – 141.

8.74. Balanced Comparator for RSFQ Qubit Readout / T. Ohki, A. Savin, J. Hassel et al. // IEEE Transactions on applied Superconductivity. – 2007. – Vol. 17, N 2. – P. 130 – 143.

8.75. Liu Yu-xi Tomographic measurements on superconducting qubit states / Liu Yu-xi, L. F. Wei, F. Nori // Physical Review. – 2005. – Vol. B72. – P. 0145.
8.76. Wooters W. K., Zurek W. H. A single quantum cannot be cloned // Nature. – 1982. – Vol. 299. – P. 802.

# Раздел 9. МАГНИТОЭЛЕКТРОНИКА И СПИНТРОНИКА

Успехи нанотехнологий позволили достичь успехов в обработке и сохранении информации. Но физические и технологические ограничения требуют разработки новых идей.

Спинтроника основана на использовании квантового спинового состояния электронов и его переноса, вместе с их зарядом. Электронный спин представляет систему из двух состояний магнитной энергии электрона. Он играет минимальную роль в конвенциональной электронике, которая эксплуатирует перенос заряда электронов. Можно ожидать, что электронный спин в будущем будет играть роль, сравнимую с этим зарядом электронов.

Спиновый токовый перенос (или спиново-поляризованный ток) происходит в результате несбалансированной заселенности двух видов спина при уровне Ферми намагниченных металлов под действием магнитного поля. Он может течь через гетероструктуры ферромагнетиков / парамагнетиков, ферромагнетиков / полупроводников, ферромагнетиков / сверхпрводников, как и в структуре типа «сэндвич» из ферромагнитных и немагнитных слоёв, полупроводников или сверхпроводящих нанослоев.

Возможно и создание спиновой волны, представляющей волнообразное изменение направления спинов во множестве соседних электронов. Перенос спинов и их волнообразное изменение может служить для обработки или сохранения информации, для генерирования когерентного электромагнитного излучения с управлением частоты внешнего магнитного поля, как и управлением туннельным транспортом в джозефсоновских переходах внешним магнитным полем. Ожидается создание таких комбинированных устройств как логика, память, сенсор с использованием спинтронных устройств.

Первый шаг к созданию спинтронных устройств – это инжектор спин-поляризированного тока. Это может быть проводящий магнитный слой из проводника или полупроводника, обладающий в намагниченном состоянии спонтанной спиновой упорядоченности носителей заряда.

В ферромагнитном полупроводнике спиновая поляризованность достигает 100%, в то время как в металлах – до 10%. Но кроме этого предъявляются жесткие и противоречивые требования к материалу инжектора. Электроны с поляризованным спином могут быть инжектированными в полупроводник при комнатной температуре.

Использование для инжектора ферромагнитного металла с достаточно высокой температурой Кюри – это реалистическая задача. Трудности здесь связаны с несовместимостью электронной структуры металла и полупроводника, с явлениями на интерфейсе. Из-за более низкой эффективности и трудностей сочленения одного прибора с оперативной полупроводниковой частью, в которой будет транспортироваться и детектироваться спин-поляризованный ток, инжектированный металлом, использование полупроводниковой гетероструктуры более вероятно.

Поэтому идёт активный поиск полупроводникового ферромагнетика с достаточно высокой точкой Кюри для выполнения роли инжектора.

Вторая возможность – это работа с гибридной структурой с хорошо изученным и подходящим интерфейсом между магнитным металлом и полупроводником. Здесь необходима согласованная заполненность спинами при намагничивании и возможность электронного переноса. Так как *спиновая когерентность* спин-поляризованного тока в полупроводниках сохраняется сравнительно дольше, такая конструкция при достаточно эффективной инжекции выглядит реалистичной для практического применения.

Спиновая ориентация электрона сохраняется гораздо дольше (порядка наносекунды) в сравнении с моментом движения электронов (фемтосекунды). Поэтому спинтронные устройства являются подходящими для динамической памяти. Пакеты спиново-поляризованных электронов будут сохранять и переносить информацию в компьютерных системах будущего.

При транспортировании спин-поляризованного тока металлические немагнитные пленки ток не усиливают, в то время как полупроводниковые транспортные пленки могут усиливать ток и поэтому они более многофункциональны. Традиционный материал микроэлектроники - кремний имеет слабое спин-орбитальное рассеивание и в нем отсутствуют пьезоэлектрические свойства, что является преимуществом в спинтронике, но проблемы возникают на интерфейсе с ферромагнитным инжектором так как получается барьер Шотки.

Сейчас исследуют приложение – дополнительную нанооксидную пленку, с надеждой получить туннельный барьер и осуществить протекание спиново-поляризованного тока через него [9.1].

Интересно изучать роль легирования кремния для спинтронных приложений. Известно, что дефекты решетки влияют на магнитные свойства кремния.

Перспективно также изучать роль магнитных ионов, а также и других акцепторов и доноров магнитных свойств материала. Несоменно, все новые идеи будут полезны для транспорта спин-поляризованного тока в кремнии.

Следующий элемент спинтронного устройства – это эффективный *фильтр спин-поляризованного тока*. Он должен селективно пропускать электроны с одной направленностью спина.

Важно нахождение элемента, детектирующего дошедшего до него спин-поляризованного тока. После прохождения транспортирующей среды спин-поляризованный ток должен быть зарегистрирован, благодаря чувствительности детектирующей среды к спиновому состоянию пришедших электронов.

Во внешнем магнитном поле возможно зеемановское разделение зоны проводимости двух энергетических подзон. Эффект Зеемана был открыт в 1896 г. для пучка из Na-атомов с раздвоением атомных спектров магнитным полем. При инжектировании спин-поляризованного тока в таком полупроводнике становятся возможными управляемые переходы на верхний и нижний уровни, что создает инверсию заселенности и соответственно ведет к генерированию когерентного электромагнитного излучения, управляемого внешним магнитным полем.

Другие квантовые эффекты возникают в джозефсоновских переходах с изолирующим ферромагнетиком, когда туннелирование управляет внешным магнитным полем.

Распознавание (или фильтрование) спинов проходящих электронов можно выполнить, если между инжектором и транспортной средой спинтронного прибора, а также между транспортным и регистрирующим слоями будут нанесены фильтры из магнитных слоев.

В зависимости от совпадения или несовпадения этих фильтров с направлением спинов электронов, электроны, соответственно, проходят или останавливаются. Из-за этого способа функционирования – пропускания или остановки спин-поляризованного тока – эти устройства названы *спиновыми вентилями*.

На рис. 9.1 показана структура типа «сэндвич», состоящая из двух магнитных слоев и одного немагнитного с толщиной порядка 1 нм между ними. Ферромагнитные слои 1 и 3 намагниченные, а немагнитный слой между ними служит для ограничения магнитного взаимодействия между ферромагнитными слоями и самопроизвольным совпадением их направления намагничивания.

На рис. 9.2 показаны зависимости изменения сопротивления структуры типа «сэндвич» из тонких пленок, 1 и 3, соответственно, из железа, а пленка 2 сделана из хрома. Экспериментально установлено сильное изменение электрического сопротивления структуры при приложении внешнего магнитного поля.

Изменение электрического сопротивления больше при более тонком немагнитном слое и при небольшой интенсивности магнитного поля. При возрастании магнитного поля изменение электрического сопротивления падает. Наблюдаемое изменение электрического сопротивления становится минимальным при стойкости внешнего магнитного поля  $B_s$ , которое нарастает с уменьшением толщины немагнитного (хромового в данном случае) слоя.

Исследования показали, что и в отсутствие внешнего магнитного поля, в зависимости от совпадения или несовпадения намагниченности пленок 1 и 3 сопротивление структуры типа «сандвич», показанной на рис. 9.1, может быть большим или маленьким. Наблюдаемый эффект получил название гигантское магнитосопротивление (ГМС) или магнетосопротивление [9.19, 9.20].

Сопротивление образца связано с рассеиванием электронов. В одном металле свободные электроны обладают двумя спиновыми состояниями. Пусть условно их назовем «спин вверху» и «спин внизу». Если оба слоя намагничены в противоположных направлениях, один из них рассеивает электроны со спином вверх, а другой – со спином вниз, то в целом сопротивление спинового вентиля является большим. Если обе ферромагнитные пленки намагничены в одинаковом направлении, независимо от направления намагничивания, тогда один тип электронов с определенным спином не рассеивается и поэтому электрическое сопротивление спинового вентиля является большой ток.



Рис. 9.1. Принцип действия спинового вентиля

Рис. 9.2. Магнитосопротивления при изменении внешнего магнитного поля для трех толщин немагнитного слоя 2, показанного на рис. 9.1





Рис. 9.3. Многослойные структуры типа «сэндвич» из ферромагнитных и немагнитных пленок

Рис. 9.4. ГМС, наблюдаемое на многослойной структуре Со<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub>/Cu/ Со<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub>

Открытие эффекта гигантского магнитосопротивления (не следует путать с колоссальным магнитосопротивлением, о котором речь пойдет при обсуждении магнитных головок для памяти, а познания, которые послужили названию данного эффекта – «гигантский» более чем «колоссальный») получено при изучении влияния покрытия пленки из ферромагнетика железа пленкой из антиферромагнетика веером в присутствии магнитного поля.

Авторы данного квантово-механического эффекта получили Нобелевскую премию по физике в 2007 г. Две группы исследователей во Франции и в Германии, независимо друг от друга, открыли этот эффект в 1984– 1987 гг. П. Грюнберг (Peter Grünberg) и его коллеги работали в Исследовательском центре. Группа Альберта Ферта (Albert Fert) работала с периодично повторяющимися пленками из Fe и Cr в Университете в Париже рис. 9.3.

Этот эффект сделал революцию в области магнитной памяти, но привел и к изучению множества интересных явлений и развитию идей для создания многих новых устройств. Это приложения для разработки сенсоров для магнитных полей и особенно магнитных читающих головок для жестких магнитных дисков в информатике, которые явились очень успешными практическими приложениями спинтроники, открытыми Фертом и Грюнбергом.

Связанные явления, наблюдаемые в туннельных переходах с ферромагнитными электродами, известны как *туннельный магниторезистивный эффект*. В этом случае вместо немагнитного слоя встраивается нанослой из диэлектрика, через который протекает туннельный ток. Вместо немагнитного металлического слоя может быть и полупроводник или сверхпроводящий слой.

В триполюсном квазибаллистическом проводнике, комбинированном с локальным градиентным магнитным полем, можно детектировать спин-поляризованный ток. Пространственное разделение спин-поляризованного тока с целью детекции возможно сделать в барьере Зеемана в точечных контактах [9.2] или через использование локального эффекта Штерн - Герлаха [9.3].

Пространственное разделение и детектирование спин-поляризованного тока можно реализовать при использовании *отражения Андреева* и на базе открытого недавно *спин-Хол-эффекта* [9.4]. При этом эффекте электроны с различными спинами выталкиваются в разные части образца, в перпендикулярном току направлении.

Таким образом можно генерировать большую степень спиновой поляризации в малой области, на базе спиновой инжекции, оптической спинориентация или приложения с внешним магнитным полем.

Во время спинового транспорта необходимо использовать, на базе более глубокого знания, модификации токовых характеристик посредством локальных флюктуаций зарядового состояния неоднородностей и комплексные структуры. В когерентном режиме квантовые взаимодействия могут произойти согласно *теории резонанса* Кондо-Фано (J. Kondo-Fano) [9.5].

Важно также разрушение куперовских пар при их инжектировании из сверхпроводника в полупроводник. Потенциальным применением является магнитное переключение, индуцированное током электронов, проводимости между локализованными магнитными состояниями [9.6, 9.7]. Понимание спино-передаваемого закручивающегося момента в различных структурах будет важным при конструировании магнито-контролированной логики. Кроме магнитного переключения между равновесными состояниями, индуцированное током закручивавшееся усилие может переключить магнитные конфигурации между стационарными или равновесными состояниями или ведет к стационарным модам, поддерживаемых спиновым током. Необходимо изучение спин-токовой динамики отдельных доменов и динамики доменных стенок в многодоменных системах магнитных материалов, где можно наблюдать ротацию магнитного момента.

Возможность переключения зарядового тока без приложения внешнего магнитного поля имеет большое значение для развития памяти. Кроме того, спин-поляризованный ток индуцирует переключение магнитных конфигураций, он может индуцировать стационарные прецесионные колебания в наностолбиках, что возможно использовать как источник генерации микроволн. В то время как эффект гигантского магнитносопротивления описывает изменения в электрическом сопротивлении, когда магнитная конфигурация многослойного фильтра (спинового вентиля) меняется от параллельной к антипараллельной (или наоборот), то эффект токового индуцированного магнитного переключения (CIMS) изменяет состояния магнитных многослойных систем или наностолбиков током.

Существует и инверсный CIMS, при котором выполняется переориентация магнитных моментов, индуцированных спин-поляризованным током. Используя тот факт, что зарядовый ток связан со спинполяризованным током, одна магнитная негомогенность приводит к трансферу между электронами проводимости и локальными магнитными моментами. Спиновый трансфер эквивалентен закручивающему усилию, которое ведет к магнитному переключению.

Другие возможные приложения – это транзисторы, использующие спин-токовые носители. Кандидат для выполнения этого прибора – арсенид галлия, легированный манганом. Разработана схема туннелирования в двухбарьерном одноэлектронном ферромагнитным транзисторе. Предложена и магнитная память с произвольным доступом, как и неразрушаемая 3D-оптическая память, основанная на спинтронном принципе.

Вторую половину XX века без преувеличения можно назвать эрой микроэлектроники. В течение этих 50 лет мир был свидетелем технологической революции, ставшей возможной благодаря цифровой логике и базирующихся на ней информационных технологий. Однако в любых устройствах, от первого транзистора до современных, поражающих своими вычислительными возможностями микропроцессоров, микроэлектроника в основном использует только одно свойство электрона – его заряд. В то же время электрон имеет еще одну, правда, сугубо квантово-механическую характеристику – собственный угловой момент, или спин (и связанный с ним магнитный момент), который вплоть до недавнего времени не пользовался особым вниманием разработчиков и исследователей. Сегодня ситуация меняется, и на авансцену выходит новая технология, получившая название «спинтроника» (spintronics – от spin transport electronics или spinbased electronics).

Спин (от англ. spin – верчение, кружение) можно было бы представить как результат вращения частицы вокруг своей оси, однако, несмотря на наглядность такого представления и очевидный смысл самого термина, классическая физика не может объяснить появление спина в результате вращательного движения частиц

в трехмерном пространстве.

Спинтроника – устоявшийся термин, но существуют разные его толкования: электроника переноса спина (spin transport electronics), электроника, основанная на спине (spin-based electronics), или просто спинэлектроника (spin-electronics). Магнитным спином обладают не только электроны, но и некоторые другие элементарные частицы, а также ядра атомов.

В наше время спинтроника изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в полупроводниковых структурах, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера. Наряду с ранее известными магнетиками по мере развития спинтроники появились новые – магнитные полупроводники, вещества, которые одновременно могут быть магнитами, полупроводниками и оптическими средами.

Целью раздела является рассмотрение физических принципов нового направления в микроэлектронике – спинтроники, и основных типов приборов на основе спиновых эффектов.

## 9.1. Принципы спин-транспортной электроники

В настоящее время наука спинтроника проходит процесс формирования и, как любая наука в этот период, не имеет (пока) четких определений и моделей.

## Определение спинтроники.

Термин спинтроника (spintronics – англ.) появился впервые в 1998 г. в совместном пресс-релизе лабораторий Белла и Йельского университета, в котором была сформулирована задача создания устройств, сохраняющих информацию в атомах вещества, где биты кодировались бы электронными спинами.

В Агентстве перспективных исследований министерства обороны США спинтронику определяют как спин-транспортную электронику.

Согласно другим определениям:

- спинтроника – это наука, для которой принципиальное значение имеет взаимосогласованное поведение заряда и спина электрона, «это электроника на электронных спинах, в которой не заряд электрона, а его спин является передатчиком информации, что формирует предпосылки для создания нового поколения приборов, объединяющих стандартную микроэлектронику и спин-зависимые эффекты»;

- «это наука об управлении электрическим током в полупроводниках и гетероструктурах за счет изменения ориентации электронных и ядерных спинов в магнитных и электрических полях»;

- «это новая ветвь микроэлектроники, где спин и заряд электрона представляют собой активный элемент для хранения и передачи информации, интегральных и функциональных микросхем, многофункциональных магнитооптоэлектронных устройств».

## Основные направления развития спинтроники.

Спинтроника развивается по следующим основным направлениям:

1) изготовление магнитных наноструктур, включая новые материалы, тонкие пленки и гетероструктуры, а также многофункциональные материалы;

2) исследование магнетизма и спиновго контроля магнитных наноструктур, теории ферромагнитного обмена в разбавленных магнитных полупроводниках, туннельных эффектов и спиновой инжекции, транспорта и детектирования магнетизма;

3) разработка магнитоэлектроники и приборов на основе эффекта ГМС [9.8, 9.9], туннельные устройства, полупроводниковые гетероструктуры для инжекции спинов, их транспорт и детектирование, импульсный ферромагнетизм;

4) исследование магнитооптических свойств магнитных полупроводниковых гетероструктур на постоянном токе и с временным разрешением, оптической спиновой инжекции и детектирования, оптически индуцированного ферромагнетизма, сверхбыстрых магнитооптических переключателей; передача квантовой информации;

5) распознавание образов; получение изображений и метрология, включая магнитное распознавание образов и аномальный эффект Холла;

6) приборостроение и прикладные исследования.

В настоящем разделе рассмотрены основные магнитоэлектрические эффекты в магнитных полупроводниках и приборы, основанные на спиновых эффектах.

## 9.2. Спиновые взаимодействия в полупроводниках

## Общие представления о магнитных полупроводниках.

Зонная структура магнитного полупроводника отличается от двухзонной структуры обычных полупроводников, металлов и диэлектриков наличием особой – третьей зоны (рис. 9.5), которая образуется электронными d- и f-оболочками атомов переходных или редкоземельных элементов. В обычных условиях спины с различной ориентацией компенсируют друг друга, поэтому спиновый ток равен нулю.

Если спины всех частиц принимают одну и ту же ориентацию, возникает макроскопическая намагниченность вещества. Электроны с заданным состоянием спина называют также поляризованными электронами.

## Диполь-дипольное взаимодействие (спин-спиновое).

Диполь-дипольное или спин-спиновое взаимодействие – это прямое взаимодействие спиновых магнитных моментов электронов, пропорциональное произведению магнитных моментов и обратно пропорциональное кубу расстояния между ними. Будучи пропорциональным  $(v/c)^2$  (v – скорость электрона, c – скорость света), диполь-дипольное взаимодействие слишком слабо, чтобы играть какую-то роль в полупроводниках. Его величина составляет примерно 1 К для пары электронов на соседних узлах кристаллической решетки. С энергией спин-спинового взаимодействия сравнима по порядку величины малая энергия взаимодействия спинового магнитного момента электрона с полем анизотропии.



Рис. 9.5. Зонная структура проводников – *а*, диэлектриков – *б*, полупроводников – *в* и магнитных полупроводников – *г* 

Но именно слабость спин-спинового взаимодействия играет большую роль в полезных свойствах некоторых магнитных полупроводников. В разбавленных магнитных полупроводниках роль прямого спинспинового взаимодействия ослабевает настолько, что их намагниченность можно легко изменять экспериментально достижимыми внешними магнитными полями.

Сравнительно слабые магнитные поля влияют на характеристики разбавленных магнитных полупроводников сильнее, чем на параметры традиционных магнитных полупроводников.

## Спин-орбитальное взаимодействие.

Спин-орбитальное взаимодействие – это взаимодействие спинового магнитного момента электрона с магнитным моментом его собственного орбитального движения. Причина спин-орбитального взаимодействия в том, что электрон, движущийся со скоростью *v* в электрическом поле напряженности *E*, «видит» магнитное поле с магнитной индукцией:

$$\vec{B} = \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} = \frac{1}{cm} \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} (\vec{r} \times m\vec{v})$$

где (*c* – скорость света). В таком магнитном поле электрон с магнитным моментом  $\mu = g\mu_B \cdot \vec{s}$  обладает дополнительной энергией спинорбитального взаимодействия  $\vec{\mu} \vec{B} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$  ( $\lambda$  – константа спин-орбитального взаимодействия). Вследствие спин-орбитального взаимодействия на спин движущегося электрона или дырки могут действовать и статическое, и переменное внешние электрические поля.

В полупроводниках спин-орбитальное взаимодействие на несколько порядков сильнее, чем в атомах или металлах, поэтому оно может проявляться даже в диапазоне тепловых скоростей электронов. Спинорбитальное взаимодействие усиливается с увеличением заряда ядра; его энергия равна 0.04 и 0.29 эВ в полупроводниках Si и Ge.

Зачастую это взаимодействие отвечает за релаксацию спинов и обеспечивает взаимозависимость переноса (транспорта) носителей тока и явлений, связанных со спином. Спин-орбитальное взаимодействие «связывает» спиновые и пространственные координаты электрона и ведет к появлению эффективного внутрикристаллического магнитного поля (поле магнитной анизотропии), так как орбитальное движение частицы связано с кристаллографическими направлениями.

Частный вид такого взаимодействия описан для двумерных систем с асимметричным потенциалом. Потенциал такого рода возникает в канале кремниевого полевого транзистора. В этом случае формой потенциала можно управлять, подавая напряжение на базовый контакт транзистора, и, соответственно, изменять силу спин-орбитального взаимодействия. Возникающие в слоях разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) на подложках напряжения кристаллической решетки также влияют на спинорбитальное взаимодействие. В зависимости от того, какое возникает напряжение – сжатия или растяжения – намагниченность РМП (ферромагнитная легкая ось) лежит или в плоскости ферромагнитного слоя, или в направлении его роста, т. е. поле магнитной анизотропии в РМП зависит и от деформаций кристаллической решетки.

#### Обменное взаимодействие.

Обменное взаимодействие – это часть кулоновского взаимодействия между электронами, зависящая от перестановки двух электронов в силу принципа исключения Паули –  $J\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$ , где J – обменная энергия. Такая зависимая от взаимной ориентации спинов «квантовая сила» возникает из-за разных орбитальных движений пары электронов, которые имеют тенденцию к образованию электронных конфигураций либо с отдаленными элек-

тронами, когда вероятность нахождения обоих электронов вблизи друг друга мала, либо со сближенными электронами, когда эта вероятность велика. При этом суммарный спин электронной пары,  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ , оказывается равным либо «1» (спиновый триплет), либо «0» (спиновый синглет). Обменная энергия (интеграл) *J* представляет собой полуразность энергий двух этих электронных конфигураций.

Интенсивность обменного взаимодействия определяется величиной кулоновского электростатического взаимодействия, но несколько меньше его среднего значения. Если имеется несколько электронов в электронной оболочке атома d- и f- оболочки атомов переходных металлов и редкоземельных элементов, их кулоновское отталкивание минимально при параллельной ориентации спинов, т.е. обменный интеграл J H > 0 (внутриатомный обмен Хунда).

В этом случае электронные конфигурации стремятся иметь максимально возможный суммарный спин (первое правило Хунда). По той же причине в изолированном атоме одинаково направлены спин s- и dэлектрона атомной оболочки.

При появлении магнитной примеси в немагнитном металле ситуация усложняется: спин s электрона проводимости может быть параллелен спину примесного d- электрона или антипараллелен. Результат зависит от внутриатомного отталкивания d- электронов, характеризуемого U - параметром Андерсона – Хаббарда, и положения уровня примеси в энергетической зоне металла, причем образование не скомпенсированного магнитного момента облегчается при малой плотности электронов проводимости и малой степени ковалентности связи.

Для ковалентного связывания энергетически выгодно орбитальное движение электронов с максимальной плотностью между положительно заряженными ядрами, при J < 0, так что ковалентная связь дает спиновый синглет.

С возрастанием ковалентности связи в ряду анионов  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  для  $M^{3+}$  – An –  $M^{3+}$  и  $M^{4+}$  – An –  $M^{4+}$  (An — анион) обменный интеграл *J* растет. Взаимная ориентация спинов и, в конечном счете, ферромагнетизм определяются обменным взаимодействием атомов примесного металла Mn<sup>+</sup>, которое, однако, не определяет направление суммарного спина относительно кристаллографических осей. Вырождение суммарной намагниченности кристалла относительно кристаллографических осей кристаллографических осей частично снимается спин-орбитальным взаимодействием. Кинетическая энергия электронов в сочетании с принципом Паули стремится разрушить спиновый порядок. Температура, при которой исчезают ферромагнитные свойства, называется температурой Кюри.

В полупроводниках прямое обменное взаимодействие между делокализованными электронами или дырками не играет большой роли из-за их малой плотности и резкого (экспоненциального) ослабления обменного взаимодействия с расстоянием. Исключение составляют некоторые концентрированные магнитные полупроводники с весьма низкими температурами Кюри и границы раздела полупроводник - ферромагнетик, существенные для явлений спиновой инжекции.

Для магнитных полупроводников иногда феноменологически вводят обменное взаимодействие локализованных d- или f- электронов с электронами проводимости sd-взаимодействие, характеризуемое параметром обмена  $J_{sd}$  или валентными дырками pd-взаимодействие с параметром обмена  $J_{pd}$ . Из-за особенностей распределения электронной плотности в энергетических зонах полупроводников электроны движутся по магнитным катионам, тогда как дырки - по немагнитным анионам; поэтому ферромагнитный обмен локализованных электронов с электронами проводимости должен превышать их антиферромагнитное обменное взаимодействие с дырками в валентной зоне при  $J_{sd} > |J_{pd}|$ .

#### Косвенное спиновое взаимодействие.

В кристалле прямое спиновое взаимодействие удаленных атомных остовов (электронных конфигураций), например примесных магнитных ионов в полупроводнике, ничтожно. Спиновое взаимодействие между подобными ионами осуществляется посредством возмущения состояний электронов на промежуточных атомах, общих для этих ионов. Если обобществленные электроны находятся, например, на немагнитных анионах ( $F^{-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и др.), участвуя в химической связи между одинаковыми магнитными ионами M (типа  $M^{3+}$ – An –  $M^{3+}$  и  $M^{4+}$ – An –  $M^{4+}$  в перовскитах LaMO<sub>3</sub> и CaMO<sub>3</sub> или Cr<sup>3+</sup>– F– Cr<sup>3+</sup> в CrF<sub>3</sub>), то возникает перекрытие орбиталей электронов, локализованных на магнитных ионах.

В этом случае возможен перенос электрона от одного иона на другой с кинетической энергией t. В случае полупроводников, легированных магнитными примесями, появление интеграла переноса t обязано прямому перекрыванию примесных орбиталей (волновых функций). Оказываясь на занятой орбитали другого иона, электрон с противоположным спином приобретает дополнительную энергию электростатического отталкивания U >> t, и энергия электронной пары определяется конкуренцией между кинетической энергией переноса и энергией отталкивания электрона на одной орбитали:

$$E = 2\alpha t + \alpha^2 U$$

где (*а* – перекрывание орбиталей локализованных электронов). Минимизация дает энергию, необходимую для разупорядочения спинов:

 $E = -t^2/U$ . Так, для двух локализованных электронов стабилизируется антипараллельная ориентация их спинов с антиферромагнитным обменным интегралом  $J = -4t^2/U < 0$ . Такое косвенное обменное взаимодействие называют (кинетическим) сверхобменом, или суперобменом по Андерсону.

Механизм двойного обмена неоднократно уточняли. Иногда этот тип магнитного обмена между парой ионов с разной валентностью называют (ферромагнитным) обменом Зинера, хотя для ядерного ферромагнетизма он предлагался ранее Фрелихом и Набарро.

Феноменологическую sd-модель использовал и Зинер. Механизм двойного обмена называют механизмом Вонсовского – Зинера. Этот механизм был обобщен на случай ферромагнитных полупроводников с магнитной подрешеткой и антиферромагнитных полупроводников. Механизмы сверхобмена и двойного обмена использовали для описания ряда магнитных полупроводников с собственной решеткой магнитных ионов, т.е. применительно к концентрированным магнитным проводникам (КМП). Сверхобмен, ответственный за антиферромагнетизм, осуществляется между магнитными ионами с разными проекциями спинов и одинаковыми зарядами; при сверхобмене снимается вырождение по энергиям виртуального состояния с двумя электронами и большой энергией U. Сверхобмен приводит к антиферромагнетизму в полупроводниковых соединениях переходных металлов со сравнительно низкими температурами Нееля.

Двойной обмен, ответственный за ферромагнетизм, осуществляется между ионами с разными зарядами при помощи нелокализованных электронов; при двойном обмене снимается вырождение реальных состояний по энергиям за счет перехода через виртуальное состояние аниона. Поэтому механизм двойного обмена неприменим к описанию ферромагнетизма в полупроводниках, где магнитные примеси обладают целочисленной валентностью.

Несмотря на принципиальное различие КМП со смешанной валентностью и разбавленных магнитных полупроводников (РМП) с целочисленной валентностью, при исследовании последних часто применяют механизм двойного обмена. Иногда постулируется наличие двух обменных контактных взаимодействий между примесными d-электронами и коллективизированными s- и p- электронами. Вследствие распределения плотностей полупроводники елокализованных носителей в зоне проводимости и валентной зоне такой обмен должен быть ферромагнитным в зоне проводимости ( $J_{sd} > 0$ ) и антиферромагнитным в валентной зоне ( $J_{pd} < 0$ ).

Необоснованное применение механизма двойного обмена привело к предсказанию высоких TC только в РМП р- типа, что противоречит таким фактам как наличие высокотемпературного ферромагнетизма в некоторых магнитных полупроводниках n- типа, например (Ga,Mn)N, и высокотемпературных магнитных полупроводниках, подобных (CdGe,Mn)P<sub>2</sub>. Недавние эксперименты по циклотронному резонансу в РМП в магнитных полях до 500 Тл на пленках  $In_{1-x}Mn_xAs$  (0 < x < 2.5) р-типа, выращенных на подлож-

ке GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии, свидетельствуют об отсутствии двойного обмена в РМП. Для магнитных примесей в полупроводниках весьма важен учет энергии туннелирования V примесного d-электрона в зону коллективизированных носителей и обратно на другой атом примеси. Параметр V отражает степень гибридизации локализованных и делокализованных электронов, являясь фактически мерой ковалентности их связи, т. е. параметр гибридизации - одноэлектронная энергия.

В РМП и высокотемпературных ферромагнитных полупроводниках (ВТФП) величина параметра гибридизации примесных d-электронов и коллективизированных p-дырок ( $V_{pd} > 1$  эВ) сравнима с шириной зоны тяжелых дырок. Важно, что туннелирование происходит без изменения значения проекции спина.

#### Сверхтонкое взаимодействие электронов и ядерных спинов.

Сверхтонкое взаимодействие электронных и ядерных спинов имеет, как и спин-орбитальное взаимодействие, релятивистскую природу. Для полупроводников оно предоставляет дополнительную, по сравнению с металлами, возможность управлять спином электрона не только внешним магнитным полем, но и полем ядер атомов, находящихся в решетке полупроводника.

А. Оверхаузер описал взаимодействие электронных и ядерных спинов в конденсированном веществе, исходя из контактного взаимодействия между ними в изолированных атомах сверхтонкое взаимодействие Ферми. Его можно представить в виде:

$$A\vec{S}\sum_{i}\vec{I}_{i}\delta(\vec{r}-\vec{r}_{i}) \equiv g\mu_{B}\vec{B}_{n}\vec{S},$$

где  $\delta(\vec{r})$  – дельта функции Дирака, суммирование осуществляется по положениям  $\vec{r}_i$  всех атомных ядер со спинами  $\vec{I}_i$ , g – гиромагнитное отношение для электрона, A – константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Это взаимодействие эквивалентно существованию долгоживущего мощного магнитного поля  $\vec{B}_n$  (поле Оверхаузера), действующего на электронный спин S со стороны поляризованных по спину ядер, распределенных в некоторой области материала. В полупроводниках времена спиновой релаксации ядер весьма велики (102 – 103) с при гелиевых температурах) и намного превышают время спиновой релаксации электронов (~ 10-7 с).

Это означает, что ядерная деполяризация протекает медленнее по сравнению с электронной. Величина поля Оверхаузера может быть большой, она зависит от типа атомов (через *A* константу СТВ) и степени поляризации ядерных спинов. В связи с важностью СТВ электронных спинов с ядерными можно выделить в отдельную ветвь ядерную спинтронику. Вместо электронного спина можно использовать спин атомных ядер.

В принципе можно создать устройство, в котором свет переносит информацию к ядрам через электроны. Такая ядерная память будет намного порядков плотнее и быстрее, чем традиционная запись информации на полупроводниках.

Возможно объединение электроники, фотоники и магнетизма в спиновую фотонику для создания приборов, работающих на частотах порядка терагерц.

# 9.3. Основные спиновые эффекты

# Инжектирование спинов.

Для устройств типа «спиновой памяти», «спинового транзистора» и «спинового квантового компьютера» необходимы инжекция спинполяризованных электронов, достаточно большие времена спиновой релаксации в процессах электронного транспорта и детектирование спинового состояния электронов.

Нужно уметь создавать электроны в квантовом состоянии с определенной ориентацией спина, сохранять это состояние в течение времени работы прибора, а затем считывать состояние электрона на выходе.

Естественным решением задачи инжекции спинов в полупроводник казалось использование ферромагнитных инжекторных контактов из Fe, Co, Ni. Причина спиновой поляризации тока в ферромагнетике со свободными носителями – различие в плотности состояний электронов со спинами «вверх» и «вниз» и следующее отсюда различие в электрической проводимости для систем электронов с разнонаправленными спинами.

Описанный способ инжекции спинов успешно реализован в системе ферромагнитный металл/сверхпроводник. Спиновая инжекция из ферромагнетика в нормальный металл впервые была предложена теоретически в работе, а экспериментально наблюдалась почти 10 лет спустя.

Однако для системы ферромагнитный металл/полупроводник реализовать эту идею не удалось. Первые попытки инжектирования спинов электронов из ферромагнитного Ni в GaAs не имели успеха из-за несовершенства гетероструктур, хотя все же наблюдался эффект сильного изменения коэрцитивной силы при освещении такой структуры слабым световым потоком (всего 5 мВт·см<sup>-2</sup>).

При инжекции через контакт ферромагнитный металл/полупроводник электроны в полупроводнике имеют неравновесные спины, содержащие информацию о спинах электронов в ферромагнетике, т. е. спин электронов полупроводника может быть, например, детектором состояния магнитной пленки. В свою очередь, ориентацию электронных спинов в полупроводнике можно детектировать как оптически, так и электрически. В то же время возможно управление магнитными свойствами ферромагнетиков, контактирующих с полупроводниками в гетероструктурах. Пока наибольшая эффективность инжекции из ферромагнитного металла в полупроводник (до 30%) получена лишь в экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом.

Одной из причин низкой эффективности инжекции спинов через границу металл/полупроводник (~1%) является большое различие между проводимостями этих материалов.

Эффективность спиновой инжекции можно повысить, используя барьеры Шоттки (электростатические барьеры, формируемые на границе металл/ полупроводник из-за образования дефектов), которые могут действовать как туннельные барьеры, ослабляя влияние различия электрохимических потенциалов ферромагнитного металла и полупроводника на спинполяризованный транспорт через границу.

Это позволило достичь двухпроцентной эффективности спиновой инжекции в светодиод GaAs/(In,Ga)As из Fe-контакта при комнатной температуре. Для действенного решения проблемы необходимо, чтобы инжектором был ферромагнитный полупроводник или полупроводник, находящийся во внешнем магнитном поле. Тогда спиновая поляризация электронов может достигать практически 100% из-за обменного взаимодействия электронов проводимости с магнитной примесью. Вначале было предложено использовать легированные марганцем полупроводники II–VI с проводимостью, сравнимой с проводимостью немагнитного полупроводника, в который инжектируются спин-поляризованные электроны.

Эффективность спиновой поляризации составила 50% для контакта (Zn, Mn)Se/GaAs, более 50% для (Cd,Mn)Te/CdTe и 86% – для спиновой инжекции из парамагнитного полупроводника Be<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Zn<sub>1-x-y</sub>Se в светодиод с квантовой ямой AlGaAs/GaAs.

Рекомбинация спин-поляризованных носителей заряда вызывает излучение циркулярно поляризованного света, по степени поляризации которого можно судить об эффективности спиновой инжекции. При использовании для инжекции магнитных полупроводников типа II-VI серьезные проблемы связаны с необходимостью работы при низких температурах (< 10 K), так как эти материалы – парамагнетики и при фиксированном внешнем магнитном поле повышение температуры резко уменьшает их намагниченность.

Очевидно, что для эффективной инжекции спинов необходимы ферромагнитные полупроводники, которые могли бы инжектировать, транспортировать и легко ориентировать спин-поляризованные носители в полупроводниковых гетероструктурах. Поэтому наиболее перспективными для использования в качестве спиновых инжекторов представляются ферромагнитные полупроводники с высокими температурами Кюри, технологически совместимые со стандартными полупроводниками. Возможные кандидаты – РМП на основе матрицы III-V, сплавы Гейслера (XYZ<sub>2</sub>, где X и Y – переходные элементы, а Z – элементы III-V групп), полуметаллические ферромагнитные оксиды.

Синтез новых РМП позволил инжектировать электроны в нормальный полупроводник из ферромагнитного инжекторного слоя. Поляризованные по спину дырки инжектировали из ферромагнитного электрода (Ga,Mn)As в немагнитный электрод GaAs.

Несмотря на трудности, связанные с качеством материала и наличием дефектов, на которых электроны рассеиваются, удалось измерить спиновую поляризацию материала. Для ферромагнетика (Ga,Mn)As p-типа с  $T_C = 110$  K, использовавшегося как инжектор спинов в фотолюминесцентный диод с немагнитной квантовой ямой InGaAs/GaAs, эффективность спиновой инжекции составила 1%. Продемонстрирована высокоэффективная (82±10%) спиновая инжекция из (Ga,Mn)As ( $T_C = 120$  K) в светодиод (Al,Ga)As при 4,6 K.

В настоящее время ведется поиск новых ферромагнитных полупроводников с более высокими  $T_c$ , которые могли бы служить спиновыми инжекторами при комнатной температуре и слабом внешнем магнитном поле (или в его отсутствие). Несмотря на трудность технологических работ по росту кристаллов и легированию материалов, наличие в полупроводниках ферромагнетизма с высокими температурами Кюри позволяет с оптимизмом ожидать появления спиновых приборов, работающих при комнатной температуре.

Большинство экспериментов по спиновой инжекции основано на прохождении электрического тока из ферромагнетика в полупроводник через туннельный барьер. Высокая степень спиновой поляризации достигается при помощи магнитного туннельного транзистора.

В настоящее время спиновую инжекцию в полупроводник осуществляют, пропуская спин-поляризованный электрический ток из магнитного полупроводника под действием приложенного напряжения. Так работает спиновый фильтр.

Но этому процессу препятствуют помехи на границе раздела ферромагнетик/полупроводник. Если изменить знак напряжения, то в токе из нормального полупроводника ферромагнетик пропустит не все неполяризованные электроны, а лишь электроны со спинами, ориентированными преимущественно вдоль направления намагниченности ферромагнитного полупроводника. Электроны с противоположно направленными спинами не пройдут через границу и будут накапливаться в полупроводнике.

### Сверхгигантский эффект магнитосопротивления.

Магнитосопротивление (МС), или магниторезистивный эффект, заключается в изменении электрического сопротивления твердых тел под действием внешнего магнитного поля. В обычных материалах (металлы, металлические сплавы, полупроводники, т.е. гомогенные проводники) причина магниторезистивного эффекта заключается в искривлении траекторий носителей тока в магнитном поле. Очевидно, что по этой причине для гомогенных проводников значимой является взаимно перпендикулярная ориентация электрического тока и магнитного поля. На практике обычно оперируют понятием «относительное магнитосопротивление», которое имеет вид:

p/p0 = [R(H) - R(H)/R(0)] 100%.

Здесь R(H) – сопротивление в каком-либо фиксированном поле; R(O) – сопротивление в нулевом магнитном поле. У металлов и их сплавов относительное изменение электросопротивления при комнатной температуре весьма невелико и составляет 0,01-0,1 % в полях 10 кЭ. Как правило, такое магнитосопротивление положительное, т. е. увеличение магнитного поля приводит к возрастанию электросопротивления. Следует еще раз подчеркнуть, что все сказанное выше относится к проводникам, структура которых характеризуется гомогенностью.

Современная технология позволила сделать серьезный шаг в области материаловедения и открыла возможности синтеза сложных композиционных материалов и соединений, характеризующихся гетерогенной, многофазной структурой или значительной неоднородностью физических свойств на микроскопическом уровне (гранулированные композиты, многослойные структуры, синтетические перовскиты на основе оксидов марганца – манганиты).

В течение последнего десятилетия было установлено, что в таких материалах относительное магнитосопротивление может достигать десятков, сотен и даже десятков тысяч процентов в сильных магнитных полях. Значения МС в новых материалах настолько велики, что были специально введены термины «гигантское магнитосопротивление» (ГМС) и «колоссальное магнитосопротивление» (КМС) (далее по тексту аббревиатура МС будет относиться только к материалам, проявляющим ГМС и КМС).

Совершенно очевидно, что механизмы, обусловливающие возникновения ГМС и КМС, иные, нежели в простых проводниках, и значительно более сложные. В зависимости от типа материала МС связано либо с рассеянием поляризованных носителей заряда на структурных неоднородностях проводника, либо с туннелированием поляризованных электронов через непроводящие участки композита, либо с изменением проводящих свойств всего материала (переход изолятор – металл). Все эти материалы, а также механизмы, отвечающие за появление MC, активно исследуются в настоящее время, поскольку MC чрезвычайно привлекательно для практического использования и интерес к изучению этого явления подогревается постоянно возникающими новыми вариантами применения MC в технике.

Наиболее традиционные направления использования материалов, обладающих МС, – это изготовление головок для считывания информации с магнитных носителей, создание новых, надежных носителей информации, производство новых сверхчувствительных датчиков магнитного поля и температуры и т. д.

# Спиновый ток.

В отличие от заряда спин электрона можно передавать с малыми потерями энергии. Например, в полупроводнике GaAs время спиновой релаксации равно 100 пс (в  $10^3$  раз больше времени жизни дырок). Поэтому актуальным для спинтроники является изучение законов движения спинов.

Предсказано [9.10], что приложенное к полупроводнику электрическое поле вызовет поток электронных спинов из-за спин-орбитального взаимодействия и топологических эффектов.

Направление спинового тока находится по правилу, согласно которому векторы напряженности электрического поля, ориентации спинов и плотности спинового тока должны быть взаимно перпендикулярны. Казалось бы, что вместо использования напряжения для перемещения электронов (электроника) можно применять приложенное к полупроводникам напряжение для управления без диссипативным движением спинов электронов (спинтроника).

Однако в присутствии спин-орбитального взаимодействия спин электрона, строго говоря, не сохраняется. Поэтому к расчету спиновых токов следует относиться с большой осторожностью.

Включение электрического поля нарушает симметрию системы относительно инверсии пространственных координат. Тогда при обращении времени меняется и направление тока, и направление спина, т. е. спиновый ток сохраняется. Входящие в закон Ома проводимость и напряженность электрического поля не меняются при обращении времени, что в конечном счете вызывает неизбежное выделение джоулева тепла.

Наоборот, спиновая проводимость, связывающая плотность спинового тока и напряженность электрического поля, оказывается без диссипативной, как, например, в сверхпроводнике. Однако выведенные спиновые токи не могут быть транспортными, т. е. их нельзя применять для переноса спинов и инжекции их в материал.

В самом деле, в полупроводниках с кристаллическими решетками без центра инверсии (например, полупроводники GaAs, GaP с решетками

цинковой обманки) незатухающие спиновые токи должны существовать в состоянии термодинамического равновесия и без внешних электрических полей. Таким образом, предложенные в работе [9.10] спиновые токи, хотя и являются без диссипативными, оказываются чисто фоновыми. Строгие расчеты показывают, что фоновые спиновые токи не дают вклад в перенос самих спинов, как в двумерном, так и в одномерном случаях.

# 9.4. Приборы спинтроники

Начало новой электроники, базирующейся на физических эффектах, обусловленных спином, относят к 1988 г., когда было открыто явление гигантской магниторезистивности (Giant Magneto Resistance – GMR). GMR наблюдается в искусственных тонкопленочных материалах, составленных из чередующихся ферромагнитных и немагнитных слоев. Сопротивление такого композита минимально, когда магнитные поля в ферромагнитных слоях направлены параллельно, и максимально, когда они антипараллельны.

Привлекательной чертой многих устройств, создаваемых на основе спин-зависимых свойств материалов, является их сходство с классическими вентилями, диодами, транзисторами и др., используемыми в микро-электронных схемах.

Принцип действия новых приборов легко понять, исходя из аналогии перехода «спин вверх - спин вниз» для материалов с разной поляризацией электронных спинов с обычным p–n переходом для полупроводников с pи n-типами проводимости. Имеется также возможность создания комбинированных полупроводниковых ферромагнитных устройств с использованием достижений микросхемотехники. Рассмотрим подробнее эффекты и приборы на основе спинтроники.

# Спиновый диод.

В основе устройств, использующих GMR, лежит так называемый *спиновый клапан* (spin valve), структура которого представлена на рис. 9.6. Он состоит из двух слоев ферромагнетика (сплавы никеля, железа и кобальта), разделенных тонким слоем немагнитного металла (обычно это медь).

В одном из слоев ферромагнетика магнитное поле «закреплено», другими словами, намагниченность данного слоя относительно нечувствительна к изменениям внешнего магнитного поля. Такая фиксация магнитного поля обычно выполняется с помощью плотно прилегающего слоя антиферромагнетика. Образующаяся граница раздела между двумя пленками препятствует изменению намагниченности в ферромагнетике.



Рис. 9.6. Структура спинового клапана

Другой слой ферромагнетика является «свободным» – его намагниченность может быть изменена внешним полем относительно малой напряженности. Сопротивление спинового клапана при антипараллельных магнитных полях в ферромагнетиках на 5-10 % выше, чем при параллельных.



Рис. 9.7. Магнитный туннельный переход

Еще один тип спинового клапана можно построить, используя явление магнитного туннельного перехода (Magnetic Tunnel Junction – MTJ). Такие клапаны состоят из закрепленного и свободного магнитных слоев, которые разделены очень тонким слоем изолятора, обычно им служит окись алюминия (рис. 9.7). Сопротивление здесь изменяется с помощью внешнего магнитного поля точно таким же способом, как и в предыдущем случае. При антипараллельных магнитных полях в ферромагнетиках его значение увеличивается на 20-40%.

# Спиновый транзистор Датта-Даса.

Практически в любой статье по устройствам спинтроники в качестве будущего спинтронного прибора упоминается так называемый *транзистор Датта–Даса* - баллистический (без рассеяния) полевой транзистор. В отличие от обычного транзистора эмиттер в нем - источник спинполяризованных электронов, а коллектор - спиновый фильтр; в зависимости от напряжения на базе ток может быть включен или выключен. Под напряжением эмиттер инжектирует электроны с фиксированным (ориентированным) спином, который прецессирует в течение времени пролета электрона к коллектору.

Прецессия спина возникает благодаря спин-орбитальному взаимодействию и приложенному напряжению, которое для движущегося электрона трансформируется в эффективное магнитное поле (эффект Бычкова – Рашбы [9.11]).

Так как магнитный коллектор из всех подлетающих электронов с прецессирующим спином отбирает электроны с определенной спиновой ориентацией, то электрический ток оказывается осциллирующей функцией приложенного к схеме напряжения.

Предложенное устройство было названо электронным аналогом электрооптического модулятора. Можно также представить и различные усовершенствования спинового транзистора, связанные с взаимной ориентацией векторов намагниченности эмиттера и коллектора.

Однако обычное спин-независимое рассеяние электронов приводит в транзисторе к перемешиванию спиновых состояний вследствие спинорбитального взаимодействия.

Таким образом, спиновый транзистор может успешно работать только в баллистическом режиме, но в таком случае теряются его преимущества перед обычным баллистическим транзистором.

Спиновый транзистор «усовершенствован» с учетом так называемой поправки Дрессельхауса к спин-орбитальному взаимодействию для трехмерных систем с кристаллическими решетками, асимметричными относительно инверсии пространственных координат.

В этом случае когерентный перенос носителей между связанными каналами создает дополнительную спиновую прецессию и при одинаковых константах Рашбы и Дрессельхауса в спин-орбитальном взаимодействии прекращается влияние рассеяния на спин, так что спиновый транзистор может работать даже в небаллистическом режиме.


Рис. 9.8. Спиновый полевой транзистор

Хотя создание спиновых транзисторов сталкивается с рядом трудностей, таких как наличие магнитных полей рассеяния и низкая эффективность спиновой инжекции, результаты выполненных в последнее время экспериментов указывают на возможность преодоления этих трудностей при использовании новых РМП.

Явления в полупроводниках традиционно описывались с квантовомеханических позиций. Пришло время и для специальной теории относительности, поскольку в 1990 г. двое американских ученых, Суприйо Датта (Supriyo Datta) и Бисуоджит Дас (Biswajit Das), рассмотрели возможность создания спинового полевого транзистора (spin Field-Effect Transistor spin FET), основанного на релятивистском эффекте [9.12-9.14]. В обычном полевом транзисторе напряжение, прикладываемое к затвору, управляет величиной тока между истоком и стоком.

В релятивистском полевом транзисторе истоком и стоком должны служить ферромагнетики с параллельно ориентированными спинами электронов, соединенные узким полупроводниковым каналом. Спины инжектируемых в исток электронов устанавливаются параллельно магнитным полям истока и стока. Таким образом, от истока к стоку течет спинполяризованный ток. При этом электроны должны двигаться со скоростью, составляющей 1% от скорости света в вакууме. Величина тока регулируется посредством приложенного к затвору напряжения.

Объяснение состоит в следующем. Если перейти в неподвижную систему отсчета, связанную с электроном, то, согласно специальной теории относительности, в ней появляется магнитное поле, напряженность которого определяется (в гауссовой системе единиц) формулой:

$$H = \frac{1}{c} \left[ V \times E \right],$$

где V – скорость движения электронов, E – напряженность электрического поля, созданного приложенным к затвору потенциалом, а квадратные скобки обозначают векторное произведение. При достаточной величине напряженности магнитного поля (таким образом, скорость движения электронов в данном случае весьма существенна) спины электронов изменяют ориентацию на противоположную. В результате сопротивление канала возрастает и ток уменьшается.

В заключении следует отметить, что устройства, созданные на основе спинтроники, обещают решить многие и существующие, и ожидаемые в ближайшем будущем проблемы традиционной микроэлектроники: энергонезависимость, уменьшение энергопотребления, увеличение плотности логических элементов и скорости обработки данных.

Современные устройства микроэлектроники основаны на токе зарядов. Возможно, в будущем будут созданы аналогичные устройства на токе спинов. Представить чистый спиновый ток без тока зарядов можно таким образом. Пусть в одну сторону бегут электроны со спином, ориентированным вверх, а в другую сторону бегут столько же электронов со спином вниз. Предполагается, что устройства спинтроники будут иметь большую скорость и меньшую энергию переключения. Эта область нанотехнологий обещает привести к созданию миниатюрных электронных устройств, принципиально отличных от нынешних, обладающих высоким быстродействием, малыми размерами и малым энергопотреблением.

#### 9.5. Магнитные наноматериалы

Все вещества в природе являются магнетиками, т. е. обладают определенными магнитными свойствами и взаимодействуют с внешним магнитным полем. Магнитные свойства различных материалов объясняются движением электронов в атомах, а также тем, что электроны и атомы имеют постоянные магнитные моменты [9.15]. Вращательное движение электронов вокруг ядер атомов аналогично действию некоторого контура электрического тока и создает магнитное поле. Магнитный момент, создаваемый магнитным полем, является векторной величиной, направлен от южного полюса к северному и называется орбитальным. Электрон имеет магнитный момент, который называется спиновым.

Атом представляет собой сложную магнитную систему, магнитный момент которой является результирующей всех магнитных моментов электронов, протонов и нейтронов. Так как магнитные моменты протонов и нейтронов существенно меньше магнитных моментов электронов, магнитные свойства атомов по существу определяются магнитными моментами

электронов. У имеющих техническое значение материалов – это, прежде всего, спиновые магнитные моменты.

Магнитные свойства материалов определяются:

- магнитной восприимчивостью на единицу объема  $\chi = M/H$  (где M – магнитный момент единицы объема, или намагниченность; H – внешнее магнитное поле);

- относительной магнитной проницаемостью  $\mu = B/\mu_{B}H$  (где B – магнитная индукция, Тл;  $\mu_{B}$  – магнитная постоянная, равная 4  $\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м);

- температурой точки Кюри, при нагреве до которой они переходят в парамагнитное состояние, т. е. теряют магнитные свойства.

Кроме того, магнитные свойства материалов характеризуются зависимостью магнитной индукции *В* от напряженности магнитного поля *H*, называемой кривой намагничивания. При циклическом перемагничивании кривая намагничивания образует петлю гистерезиса (рис. 9.9).



Рис. 9.9. Петля гистерезиса

Основными характеристиками петли гистерезиса являются остаточная индукция  $B_c$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и площадь, характеризующая потери на гистерезис. Остаточная индукция  $B_c$  – это индукция, которая остается в предварительно намагниченном образце после снятия внешнего магнитного поля. Коэрцитивная сила  $H_c$  – это размагничивающее поле, которое должно быть приложено к предварительно намагниченному образцу, чтобы его индукция стала равной нулю.

Форма петли гистерезиса конкретного материала зависит от максимальной напряженности магнитного поля. При слабых полях она имеет форму эллипса, а с увеличением поля у нее начинают вытягиваться «носики», соответствующие точкам A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>. Некоторые магнитные материалы специального назначения имеют прямоугольную петлю гистерезиса (ППГ).

В зависимости от магнитных свойств, все материалы можно разделить на три группы: диамагнетики, парамагнетики и обладающие упорядоченной магнитной структурой.

#### Пара-, диа- и ферромагнетики.

Диамагнитные материалы состоят из атомов, не имеющих магнитного момента, т. е. все магнитные моменты частиц в них скомпенсированы. Магнитная восприимчивость диамагнетиков отрицательна, по абсолютному значению очень мала и не зависит ни от температуры, ни от напряженности магнитного поля. Диамагнетиками являются все инертные газы, водород, большинство органических материалов, вода, некоторые металлы (например, Cu, Zn, Ag, Au, Be, Pb, Hg) и полупроводники (например, Se, Si, Ge).

Парамагнитные материалы отличаются тем, что, хотя их атомы и имеют магнитные моменты, они неупорядочены, пока материал не находится в магнитном поле. Внешне парамагнетики проявляют себя как немагнитные материалы. Под действием магнитного поля магнитные моменты атомов этих материалов ориентируются в направлении внешнего магнитного поля и усиливают его. Магнитная восприимчивость парамагнетиков положительна, имеет значение  $10^{-5}...10^{-2}$  и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, но на нее значительно влияет температура. Относительная магнитная проницаемость парамагнетиков всегда больше единицы. К парамагнетикам относятся кислород, некоторые металлы (например, A1, Cr, Na, Mg, Ta, Pt, W), оксиды (например, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO).

Вещества с упорядоченной магнитной структурой отличаются тем, что обладают суммарным макроскопическим магнитным моментом даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Магнитная восприимчивость их велика, положительна и сложным образом зависит от температуры и магнитного поля.

Диамагнитными и парамагнитными свойствами обладают вещества любых состояний (газ, жидкость, твердые тела). Только кристаллические вещества имеют магнитоупорядоченные структуры. В магнитном отношении кристаллы анизотропны, т. е. их свойства неодинаковы в различных кристаллографических направлениях, что определяет наличие осей легкого и трудного намагничивания. Степень анизотропии магнитных свойств зависит от совершенства кристаллической решетки. Кристаллы совершенной структуры (монокристаллы) отличаются большой анизотропией, а поликристаллические материалы являются изотропными, т. е. их магнитные свойства одинаковы во всех направлениях.

Магнитные материалы (как металлы, так и диэлектрики) широко используются в современной технике: энергетике, электротехнике, электро-

нике, вычислительной технике, технике связи. Особое место занимают вещества с высокой магнитной проницаемостью – магнитные диэлектрики – ферриты. Так как эти вещества обладают большим удельным электрическим сопротивлением, а, следовательно, малыми потерями на вихревые токи, их можно применять на очень высоких частотах.

Ферриты представляют собой системы из оксидов железа и оксидов двухвалентных (реже – одновалентных) металлов, соответствующие общей формуле  $MeO \cdot Fe_2O_3$  (где Me - двухвалентный металл). Многие ферриты имеют кубическую кристаллическую решетку, подобную решетке шпинели (MgO  $\cdot$  A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ферриты, обладающие наиболее интересными магнитными свойствами, представляют собой, как правило, твердые растворы нескольких простейших соединений, в том числе и немагнитных. Так, общая формула широко распространенных никель-цинковых ферритов имеет вид  $g \operatorname{NiO} \cdot \operatorname{Fe_2O_3} + n \operatorname{ZnO} \cdot \operatorname{Fe_2O_3} + p \operatorname{FeO} \cdot \operatorname{Fe_2O_3}$  (где коэффициенты g, n, p – количественные соотношения между компонентами).

Для ферритов характерны следующие два обстоятельства.

Во-первых, даже при отсутствии внешнего поля энергетически выгодно антипараллельное расположение спиновых магнитных моментов соседних атомов или ионов ферритов. При этом суммарный магнитный момент не равен нулю. Следовательно, при отсутствии внешнего поля ферриты находятся в состоянии спонтанного (самопроизвольного) намагничивания.

*Во-вторых*, в ферритах имеется доменная структура. Под доменом понимают локальную область объема феррита, которая находится в состоянии спонтанного намагничивания без действия внешнего магнитного поля. При этом направления магнитных моментов всех доменов равновероятны. Домены разделены между собой граничными стенками, в которых происходит постепенное изменение направления намагниченности одного домена по отношению к направлению намагниченности другого соседнего. Реальные площади доменов некоторых ферритов составляют от 0,001 до 0,1 мм<sup>2</sup> при толщине граничных стенок между ними несколько десятков – сотен атомных расстояний.

Доменная структура оказывает сильное влияние на магнитные характеристики ферритов, что можно объяснить, рассмотрев их кривую намагничивания (рис. 9.10, *a*).

Возрастание индукции под действием поля обусловлено двумя основными процессами: смещением границ доменов и поворотом их магнитных моментов.

Кривую намагничивания можно разбить на четыре области: І и II – обратимого и необратимого смещения доменных границ; III – вращения магнитных моментов доменов; IV - насыщения.



Рис. 9.10. Кривая намагничивания феррита – *a*, схемы ориентации спинов в доменах при отсутствии магнитного поля – *б*, намагничивании в слабом – *в* и сильном полях – *г*, и при насыщении – *д* 

Ориентация спинов в доменах при отсутствии магнитного поля показана на рис. 9.10, *б*. При слабых полях (рис. 9.10, *в*) увеличивается объем доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в исходное положение. При сильных полях (рис. 9.10, *г*) смещение доменных границ носит необратимый, скачкообразный характер, и кривая намагничивания при этом имеет наибольшую крутизну. С ростом внешнего поля возрастает роль второго механизма намагничивания - механизма вращения, т. е. магнитные моменты доменов постоянно поворачиваются в направлении поля.

Когда все магнитные моменты доменов сориентируются вдоль поля, наступает насыщение намагниченности (рис. 9.10,  $\partial$ ).

В зависимости от размеров феррита, его физических свойств и других причин существуют различные доменные структуры: однодоменные, полосовые, лабиринтные, цилиндрические и др.

#### Магнитные полупроводники.

С этой точки зрения ранее известные магнитные полупроводниковые материалы (халькогениды редкоземельных элементов, магнитные халькошпинели) следовало бы называть полупроводниковыми магнетиками, поскольку при стехиометрическом составе они представляют собой ферромагнетики с собственной магнитной подрешеткой. Результатом работ по синтезу разбавленных магнитных полупроводников (РМП) состава (III, Mn)V (сплавы (In,Mn)As, гетероструктуры (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb) стал про-

рыв в технологии получения новых ферромагнитных полупроводников с высокими температурами Кюри (TC) [9.16-9.17].

В настоящее время для отличия РМП с преимущественно диамагнитными матрицами от прежних магнитных полупроводников последние называют концентрированными магнитными полупроводниками (КМП) [9.18]. Легирование их другими элементами не способно существенно изменить физико-химические параметры, отличающиеся от свойств известных полупроводников, а расхождение с последними по кристаллическим решеткам резко ограничивает возможности использования в полупроводниковых устройствах и приборах.

В приборах спинтроники применяются материалы с гигантским магниторезистивным эффектом. Магниторезистивный эффект в тонкопленочных структурах заключается в том, что сопротивление магнитных пленок в магнитном поле зависит от относительной ориентации магнитных моментов в соседних ферромагнитных пленках, разделенных немагнитной прослойкой.

Недавно открытый гигантский магниторезистивный (ГМР) эффект, определяемый отношением  $R_{max} - R_{min}/R_{min}$  (где  $R_{min}$  и  $R_{max}$  – сопротивления магнитных пленок при параллельной и антипараллельной ориентациях магнитных моментов в слоях) достигает десятки процентов при комнатной температуре [9.19].

Магнитные среды и струк-	Магнитосопро-	Поле насыще-	Чувствитель-
туры	тивление, %	ния, Э	ность, %, Э
Материалы, обладающие анизотропным ГМР- эф- фектом	2	5–20	0.4
Многослойные структуры	10-80	100-2 000	0.1
Гранулированные пленки	8–40	800-8 000	0.01
Спин-вентильные структ.	5-10	5–50	1.0
Спин-туннельные структ.	10–25	5–25	2.0
Сэндвичи	5–8	10–40	0.5
Материалы с эффектом ко- лоссального магнитосопро- тивления (манганиты — LaSrMnO <sub>3</sub> , LaCaMnO <sub>3</sub> и др.)	100 при T<<300 К	1 000	0.1
Монокристаллические пленки Ві толщиной 20 мкм	250 при 300 К 380 000 при 5 К		0.2 при 300 К

Таблица 9.1. Типичные значения основных параметров ГМР-материалов

Типичные значения основных параметров ГМР-материалов приведены в табл. 9.1, а свойства ГМР-материалов в приборных структурах показаны в табл. 9.2.

Структура	Устройство	Параметры, D, R/R, %	Исследователь
Co/AlGaAs (сверхрешет- ка из Со полосок шири- ной 200нм, высотой 120нм, периодом 500нм на поверхности гетерост- руктуры (AlGaAs)	Магнитные датчики ЗУ	~1000 (4К, 100мТл) ~1 (300К)	Univ. Nottingham (Великобритания)
Многослойные структу- ры NiFeCo/Cu(Ag)	Датчики	8 (300K)	Univ. Manchester (Великобритания)
Многослойные структу- ры FeNi/Co/Cu(Ag) (не- связанные системы)	Магнитные головки счи- тывания/ записи	Несколько % (550 Гаусс)	
Многослойные структу- ры NiFe/Cu	Записываю- щие головки	9,5; полевая чувст- вительность 0,44%/Э	Lawrence Livermore National Lab.
Многослойные структу- ры FeNi/Cu/NiFe	Сенсорные устройства	10 (300К; поле насыщения ~ 1000Э)	Inst. Microelectronics (Румыния)
Многослойные структу- ры CoFe/Cu	Сенсорные устройства	~20 (поле на- сыщения 100- 20Э) ~30	Fijitsu Lab. Ltd.
Многослойные структу- ры Си/пермаллой на стеклянной ножке	Магнитные датчики для автомобиль- ных систем контроля	10 (295К); отсутствие гис- терезиса; поле насыще- ния <125Э; чувствитель- ность 0,17%/Э)	Univ. Bielefeld (Германия)

Таблица 2. Свойства ГМР-материалов в приборных структурах

ГМР эффект наблюдается в:

• многослойных структурах, содержащих нанослои из ферромагнитных материалов и их сплавов Fe, Ni, Co, чередующихся с нанослоями из благородных металлов Cu, Ar, Au [9.20];

• гранулированных пленках, изготовленных из несмешивающихся магнитных и немагнитных полупроводников;

• многослойных спин-вентильных (два тонких магнитных слоя, разделенных тонким слоем Cu) и спин-туннельных структурах (два тонких ферромагнитных металлических слоя, разделенных тонким диэлектрическим слоем);

• магнитных «сэндвичах» – спин-вентильные структуры без пиннингового слоя.

Кроме гигантского магнитосопротивления ГМР-материалы характеризуются еще двумя параметрами, важными для практического использования: полем насыщения (магнитное поле, при котором магнитосопротивление достигает максимального значения) и чувствительностью (изменение сопротивления в полях, меньших поля насыщения).

Несмотря на некоторые преимущества материалов с колоссальным магнитосопротивлением (большие значения (Rmax-Rmin)/Rmin), ГМР-материалы ближе к практическому применению.

### Литература к разделу 9

9.1. Geerligs L.J., Charge quantization effects in small tunnel junctions, Phys.of Nanostructures, Cambridge Univ. Press, 1992. – PP.171–204.

9.2. Grabecki, J. G., Wrobel, T. Dietl, E. Papis, E. Kaminska, A. Piotrowska, G.Springholtz and G. Bauer, Physica E 13, 649 (2002).

9.3. Wróbel J., T. Dietl, A. Lusakowski, G. Grabecki, K. Fronc, R. Hey, K. H. Ploog, and H.Shtrikman, Phys Rev. Lett. 93, 246601 (2004).

9.4. Wunderlich J., B. Kaestner, J. Sinova, and T. Jungwirth, Phys. Rev. Lett. 94, 047204 (2005).

9.5. Stefanski P., A. Tagliacozzo, and B. R. Bulka, Phys. Rev. Lett. 93, 186805 (2004)

9.6. Slonczewski J. C., J. Magn. Magn. Mater. 159, L1 (1996).

9.7. Barnaś J., A. Fert, M. Gmitra, I. Weymann, and V. K. Dugaev, Phys. Rev. B 72, 24426 (2005).

9.8. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev.Lett., 1988, 61, 2472.

9.9. G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev., B, 1989, 39, 4828.

9.10. S. Murakami, N. Nagaosa, and S. Zhang, Science, 2003, 301, 1348.

9.11. Бычков Ю. А., Рашба Э. И. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39,66.

9.12. Драгунов Б. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. – М.: Логос, 2006.

9.13. Lakhtakia, A.(ed), The Handbook of Nanotechnology. Nanometer Structures: Theory, Modeling, and Simulation. SPIE Press, Bellingham, WA, USA. (2004).

9.14. Esaki L., Tsu R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors, IBM Res. Develop. – 14, pp.61–65,1970

9.15. Преображенский А. А. Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы. – М.: Высшая школа, 1972.

9.16. Mac, C., FINLE Technologies, Austin, Texas, 1997.

9.17. Hadam, B., Koester T., Goldtschmidtboeing F., Stein J., Spangenberg B. Trianual repport 1997–1999, Institut fuer Halbleitertechnik Lehrstuhl II, RWTH Aachen, 9, 1999.

9.18. Арсеньев П. А., Попов А. И., Филиков В. А. Новые материалы в полупроводниковой электронике – М.: Высш. школа, 1988. – 80 с.

9.19. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers (1986). «Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers». Physical Review Letters 57 (19): 2442–2445. DOI:10.1103/PhysRevLett.57.2442. PMID 10033726.

#### Раздел 10. НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Основные тенденции в создании наноэлектромеханических систем (НЭМС) связаны с уменьшением размера существующих микроэлектромеханических систем и разработкой принципиально новых молекулярных двигателей и молекулярных электромеханических устройств.

Методы, используемые для создания НЭМС (электронная литография, ионное травление и др.) имеют ограниченное разрешение, и поэтому их проблематично использовать для создания нанообъектов.

Для конструирования НЭМС можно использовать отдельные молекулы (рис.10.1). В частности, описана возможность передачи вращения с одной нанотрубки на другую по аналогии с шестеренками (рис. 10.2), а также создание механического осциллятора из концентрических нанотрубок. Другим ярким примером НЭМС являются «наномашины», способные ездить под действием внешнего электрического поля или света.

Как ожидается, НЭМС произведут революцию в области метрологии, особенно – при измерении чрезвычайно малых сил и смещений на молекулярном уровне. Как известно, механические системы колеблются с собственной частотой  $\omega_0 \approx (\frac{k_{s\phi\phi}}{m_{sec}})^{1/2}$ , где  $k_{s\phi\phi}$  – эффективная жесткость, а

 $m_{3\phi\phi}$  – эффективная масса системы. Если мы уменьшаем l – линейный размер устройства, сохраняя его форму, то  $\omega_0$  будет увеличиваться, поскольку  $k_{3\phi\phi} \approx l$ , тогда как  $m_{3\phi\phi} \approx l^3$ . При этом высокие значения величины  $\omega_0$  соответствуют высоким скоростям отклика системы на внешние силы, что позволяет создавать на основе НЭМС чрезвычайно чувствительные измерительные устройства. Уже в настоящее время на основе НЭМС созданы нанорезонаторы с резонансной частотой колебаний выше 10 ГГц, что еще не так давно казалось недостижимым. Такие резонаторы уже нашли применение в качестве кантилеверов сканирующей зондовой микроскопии, нановесов и наносенсоров биологических молекул и ДНК. Другим очевидным преимуществом НЭМС является их чрезвычайно низкое энергопотребление.

Способность отдельных слоёв многостенных нанотрубок (МСНТ) смещаться относительно друг друга может быть использована в таких устройствах, как манипуляторы, пинцеты, переключатели, гигагерцовые осцилляторы, шприцы, актюаторы, а также элементы памяти.

#### 10.1. Наноподшипник

Ведущее место в ряду элементов НЭМС занимает наноподшипник на основе многослойной углеродной нанотрубки. В то время как внутренний слой этой нанотрубки закреплен на неподвижной оси, внешние слои благодаря слабому взаимодействию между слоями могут вращаться



Рис. 10.1 Молекулярный редуктор (Институт молекулярной сборки, США)



10.2. Соединение «наношестеренок» на основе углеродных нанотрубок



Рис.10.3. Возможные типы наноподшипников

относительно этой оси в результате воздействия электрического поля на прикрепленную к ним металлическую пластинку (рис. 10.3). При изготовлении наноподшипника важнейшей считается процедура заострения многослойной углеродной нанотрубки, в результате которой с нанотрубки в области ее наконечника удаляется некоторое количество внешних слоев. Это придает нанотрубке форму телескопической антенны или удочки, внутренние слои которой могут вытягиваться либо фиксироваться, в то время как внешние слои свободно вращаются вокруг своей оси.

С целью реализации указанной процедуры на кремниевую подложку методом электронно-лучевой литографии с помощью резиста на основе полиметил-метакрилата наносятся наноэлектроды, состоящие из слоя хрома толщиной 15 нм и слоя золота толщиной 45 нм. Наноэлектроды шириной 300 нм, отстоящие друг от друга на расстояние 350 нм, покрывают изолирующим слоем оксида толщиной 500 нм.

Многослойные нанотрубки, полученные стандартным электродуговым методом, наносят в виде суспензии в этаноле на наноэлектроды, после чего покрывают сверху слоем хрома толщиной 15 нм и слоем золота толщиной 45 нм. Это приводит к образованию наноструктуры, обработка которой методом электрического пробоя в воздухе позволяет получить желаемую решетку наноподшипников.

Описанный метод основан на процессе испарения внешних слоев многослойной нанотрубки при пропускании через нее электрического тока высокого напряжения.

При этом величина тока должна быть подобрана таким образом, чтобы, с одной стороны, удалить нужное число слоев нанотрубки, а, с другой стороны, предотвратить её полное термическое разрушение. Многочисленные эксперименты показывают, что при напряжении 2,5 В оптимальная величина тока через нанотрубку, удовлетворяющая указанным требованиям, составляет около 1 мА.

#### 10.2. Механические реле на углеродных нанотрубках

Наноэлектромеханические переключатели на углеродных нанотрубках могут оказаться весьма перспективными в высокочастотных системах и устройствах, работающих в экстремальных климатических условиях или экстремальных условиях космического пространства.

Разработка электроники, которая способна надежно функционировать в экстремальных условиях окружающей среды, имеет огромную стратегическую важность для будущих планетарных миссий НАСА. Инструменты, которые могут в один прекрасный день полететь на Венеру, где приповерхностная температура достигает 486°С, или на Юпитер с его исключительно высокой радиоактивностью, нуждаются в значительном улучшении по сравнению с тем уровнем, что имеется на сегодняшний день.

Наноэлектромеханические устройства, в отличие от переключателей на твердом теле, имеют низкие величины тока в выключенном состоянии, поскольку их проводящие детали физически изолированы друг от друга. В частности, углеродные нанотрубки имеют замечательные механические и электрические свойства, которые делают их превосходными кандидатами в проектировании НЭМС. Они исключительно жестки, переносят очень большие механические напряжения, а их очень малая масса и химическая инертность являеются многообещающими для маломощных быстродействующих переключателей с низкими электрическими потерями на утечку.

Одна из конструкций состоит из одностенных нанотрубок, которые перемыкают нанопазы, проделанные в металлическом электроде [10.1]. Нанотрубки выращены при температуре 850°С в присутствии определенного катализатора из железа. Поскольку в присутствии некоторых металлов происходит каталитическое отравление нанотрубок, процесс синтеза усовершенствован присутствием ниобия, как огнеупорного материала. Изображение такого устройства с нанотрубкой, перекрывающей паз, приведен на рис. 10.4.

Среди обозначений на рис.10.4. – РЕСVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) - плазмохимическое напыление. Увеличение напряжения между верхним и базовым электродами составило 4 порядка величины при изменении тока от минимума до максимума. Типовые потери на рассеяние мощности были очень невелики, всего сотни нановатт. Времена переключения для разработанных устройств составили всего несколько наносекунд.

Индуктивное, емкостное сопротивление и сопротивление постоянному току были вычислены с учетом квантовых параметров нанотрубок, и эквивалентный электрический контур был рассчитан и смоделирован на частотах до 100 ГГц. Было показано, что изоляция в конфигурации шунта подавлена благодаря огромной индуктивности трубок и высокой постоянной составляющей сопротивления.



Рис. 10.4. Изображение наноэлектромеханического устройства, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (с небольшим увеличением; схема устройства показана на вставке) - *a*; изображение, демонстрирующее одностенную нанотрубку, перемыкающую нанопаз - *б*.

Помимо многообещающих применений НЭМ переключателей в высокочастотных системах связи, исключительно важное значение имеет разработка переключателей для использования в устройствах постоянной памяти (не теряющих данные при выключении) и логических контурах с параметрами, которые позволяют использовать такие инструменты в экстремальных условиях при исследовании космического пространства.

#### 10.3. Наноактюаторы

К одному из важнейших классов НЭМС можно отнести также и наноактюаторы – молекулярные моторы. Очевидно, что для движения какого-либо объекта нужно подвести к нему и затратить некоторое количество энергии. В микро- и наносистемах вместо электромагнитного принципа преобразования энергии, используемого повсеместно в «макроэлектронике», часто используют пьезоэлектрический или электростатический эффекты; в зависимости от выбора принципа работы наноустройств подвод энергии к микро- или «наноэлектро-механической системе» может осуществляться также электрически, термически или химически.

Электрические наноактюаторы управляются приложением внешней разности потенциалов или электромагнитного поля. Простейшие типы таких актюаторов включают «пьезодвигатели» и электростатические актюаторы на основе плоскопараллельных конденсаторов, однако, возможны и более интересные решения. Исследователи из Беркли (США), например, создали электрический наноактюатор, очень похожий на обычный электромотор (рис. 10.5). Вращающаяся часть, называемая ротором – крошечная золотая пластинка размером около 250 нм, которая закреплена на оси углеродной нанотрубки. Вокруг ротора расположено три электрода – два по бокам и один снизу. Подавая на электроды переменное электрическое напряжение с амплитудой около 5 В, ученые заставляют наномотор вращаться [10.4].

В основе работы тепловых актюаторов лежит обычно эффект теплового расширения или деформации контакта двух материалов (часто – пары металла - диэлектрик) за счет различия в коэффициентах теплового расширения. Разогрев элементов проводят, пропуская через них электрический ток или нагревая окружающую среду. Увеличение разницы коэффициентов теплового расширения материалов позволяет несколько повысить КПД, однако общая эффективность этих устройств обычно не превышает 0,1% [10.5].

Если для ученых создание НЭМС является сложнейшей задачей, решение которой, по-видимому, станет делом ближайшего будущего, природа уже на протяжении миллионов лет легко создает различные наномеханические устройства.

Многие известные биологические системы - вирусы, бактерии, одноклеточные микроорганизмы и др. - имеют различные приспособления, позволяющие им перемещаться в зависимости от поведения окружающей среды, в том числе под действием электрических импульсов нейронов. Поэтому одним из актуальных направлений в области создания НЭМС является не разработка принципиально новых, а подражание уже известным природным молекулярным моторам.

Химическое управление такими наноактюаторами осуществляется при помощи изменения состава окружающей среды, ее кислотности и других факторов. Иногда используют свет, который, воздействуя на молекулы, приводит актюатор в движение. К химическим наноактюаторам относятся и так называемые биологические молекулярные моторы. Примером такого мотора может быть EcoR124I – крошечное устройство, способное выталкивать и втягивать сделанный из молекулы ДНК стержень со скоростью почти 190 нанометров в секунду, а общее перемещение может достигать 3 микрометров.

Диаметр этого стержня – всего 2 нанометра. Вместо «нанобатарейки» такой молекулярный мотор использует молекулы АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты) – стандартный источник энергии, которым пользуются живые клетки. Таким образом, чтобы включить мотор, нужно впрыснуть порцию молекул АТФ. На конце молекулы ДНК прикреплена небольшая магнитная частица, которая позволяет следить за движением мотора с помощью измерения магнитного поля [10.6]. Другой молекулярный мотор разработан на основе АТФ-синтетазы, и предназначен для синтеза или гидролиза молекул АТФ, а также для переноса протонов (H+) через мембрану клетки для поддержания необходимой кислотности цитоплазмы. При синтезе или гидролизе АТФ одна из частей энзима совершает вращательное движение по или против часовой стрелки, впуская протоны внутрь клетки или выпуская их наружу (рис. 10.6). По эффективности работы и развиваемой силе АТФ-синтетаза существенно превосходит все известные в природе молекулярные моторы. Типичная сила, продуцируемая такой молекулярной турбиной, составляет около 1 пкH, а мощность - порядка  $10^{-18}$  BT [10.7].



Рис.10.5. Наноактюатор: *а* – объмная модель теплового актюатора; *б* – фотография структуры

Существует много других наноактюаторов, сделанных из биологических молекул, полимеров, кремния и других материалов. И все они посвоему оригинальны и нужны. Ведь если не будет наноактюаторов, то у нас не останется никаких возможностей внести свой вклад в движение наномира.



Рис. 10.6. АТФ-синтетаза

#### 10.4. Нанотранспорт

Огромным достижением стало создание нанотранспорта, который действительно бы катился по поверхности так же, как катятся на колесах автомобили.

Схема первого нанотранспорта, способного ездить по поверхности золота, показана на рис. 10.7. Хорошо видно, что это большая органическая молекула, состоящая из порядка 300 атомов трех видов - углерод, кислород и водород. В качестве колес использованы четыре молекулы фуллерена С60, которые связаны химическими связями с каркасом машины.

Первоначально ученые приводили машины в движение посредством нагрева подложки с нанотранспортом до 200°С, что вызвало вращение фуллеренов на химических связях, соединяющих их с «рамой машины». Однако на «ездовом полигоне» от нагрева ездили все машины, что сделало невозможным управление отдельными автомобилями. Для решения этой проблемы ученые решили поставить на каждую машину «молекулярный мотор». В настоящее время предложено несколько различных конструкций «молекулярных моторов», однако выбор был сделан в пользу модели,



Рис. 10.7. Химическая формула первого наноавтомобиля - aи его графическое представление на поверхности золота -  $\delta$ 



Рис. 10.8. Принцип работы молекулярного мотора

разработанной голландским ученым Беном Феринга (Ben L. Feringa) [10.2.]. Принцип работы такого мотора представлен на рис. 10.8. Мотор представляет собой подвижную лопасть, установленную в центре рамы наноавтомобиля. Под действием излучения (использовался свет с длиной волны 365 нм) лопасть начинает вращаться и, отталкиваясь от золотой подложки, приводит наномашину в движение.

При установке молекулярного мотора возникли дополнительные сложности. В частности, выяснилось, что мотор Феринга не работает в пристутствии фуллеренов, поэтому колеса наноавтомобиля пришлось заменить на другие сферические молекулы, содержащие углерод, водород и бор. В соответствии с этим, конструкцию рамы нанотранспорта также пришлось модифицировать (рис. 10.9).





a



в

Рис. 10.9. Химическая формула наноавтомобиля с мотором - *а* и его графическое изображение - *б*, *в* 

Эксперименты показали, что полученные таким образом нанотранспорт действительно может ездить под действием света. Впрочем, созданные наномашины все еще требуют усовершенствования. В частности, «лопастной нанодвигатель» может вращаться только в одну сторону, поэтому пока наномашины умеют ездить только вперед.

#### 10.5. Углеродные нанотрубки для наноробототехники

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для формирования наноробототехники. Наноробототехника появилась из робототехники при переходе к нанометровой шкале. Ее развитие идёт в двух направлениях: разработка роботов нанометровых размеров (нанороботы) и разработка макроскопических роботов, способных к проведению манипуляций с нанообъектами (наноманипуляторы).

Современные наноустройства обеспечивают манипуляцию с отдельными наночастицами, измерение масс на уровне фемтограммы, определение силы порядка пиконьютона, а так же индукцию гигагерцовых колебаний. Нет сомнений в том, что со временем будут открыты новые возможности. Пока ещё учёные не научились получать наносистемы с такими «продвинутыми характеристиками», как интеллект, способность к размножению и механохимическому синтезу «атом за атомом».

Тем не менее, изобретение таких инструментов, как сканирующий туннельный микроскоп, и синтез новых атомно-упорядоченных наноматериалов, таких как УНТ, позволяют утверждать, что начало наноробототехники уже положено.

# 10.6. Блоки на основе углеродных нанотрубок для наноробототехники

Для наноробототехники наиболее важными характеристиками УНТ являются их наноразмер, высокая анизотропия геометрических размеров, гигантский модуль Юнга, высокая гибкость, сверхмалое межслоевое трение, возможность разных типов проводимости, высокие значения полевой эмиссии, теплопроводности и максимальной плотности тока, чувствительность проводимости к различным физико-химическим изменениям, зависимость длин связей от заряда.

В наноробототехнике УНТ можно применять в качестве структурных элементов, инструментов, сенсоров и актюаторов. Из одиночных многостенных нанотрубок можно формировать более сложные структуры либо методами «снизу-вверх» (bottom-up), либо – «сверху-вниз» (top-down) (рис. 10.10) [10.8].

Один из примеров такого устройства – зонд из нанотрубок для атомно-силового микроскопа (ACM или англ. – AFM), позволяющий увеличить разрешение микроскопа и защитить остриё от разрушения. Изначально для создания такого устройства отдельная многостенная нанотрубка была присоединена к обычному коммерческому зонду на основе кремния.



Рис. 10.10. Строительные блоки на основе УНТ, из одиночной МСНТ - *а* можно создать сложные структуры: соединением УНТ друг с другом - *б*, *в*, *г*, заполнением - *д*, модифицированием - *e*, воздействием на слои - *ж*, *з*, *u* 

Дальнейшие разработки позволили усовершенствовать эту конструкцию и сейчас зонд из УНТ можно получить методом CVD, контролируемой сборкой или выращиванием строго упорядоченных нанотрубок на гладкой подложке. Другим примером наноустройства является нанопинцет, держатели которого представляют собой нанотрубки, соединённые со стеклянным капилляром. Управление зажимами происходит с помощью подачи разности потенциалов между ними.

Связывая между собой УНТ различного диаметра и хиральности можно формировать электрические схемы нового поколения.

#### 10.7. Наносборка углеродных нанотрубок

В НЭМС электроды устройств покрываются нанотрубками или другими наноструктурами, полученными методами направленного роста, жидкостной самосборкой или диэлектрофорезный (ДЭФ) сборкой.

В работе [10.3] методом ДЭФ было проведено контролируемое разложение различных форм углерода на кремниевой подложке, что является примером сборки снизу – вверх. Этот тип сборки может конкурировать с традиционной сборкой сверху – вниз, которая используется в кремниевой технологии, и делает возможным производство мощных устройств нового

поколения. Эта технология применима для сборки моностенных УНТ (MCHT) и двухстенных УНТ (ДСНТ), УНТ, заполненных медью и свёртков УНТ (рис. 10.11.)



Рис. 10.11. Получение сложных наносистем: упорядоченное расположение УНТ – *a*, наносистема на основе МСНТ – *б*, сборка сложных наноструктур – *в*, различные наноматериалы, заполненные медью – *г* и нанорулон - *д* и *е* 

В Калифорнийском университете были проведены эксперименты по перемещению нанотрубок и молекул ДНК посредством диэлектрофореза в водных растворах. Электроды были сделаны из нанотрубок. Промежуток между электродами составлял 10 нм, подаваемое напряжение – 1 В. На концах электродов образовалось сильное неоднородное электростатическое поле, притягивающее частицы. Нанотрубки – электроды образуют статор, наночастицы в центре - ротор. Если подавать на электроды переменное напряжение, наночастица будет вращаться, а ее положение напрямую зависит от величины напряжения, подводимого к электродам.



Рис.10.12. Диэлектрофорезный наномотор

Другим перспективным методом наносборки является наноманипулирование. Суть метода заключается в том, что манипулятор может воздействовать на отдельные наночастицы. Сборка с использованием наноробототехники позволяет получать более сложные структуры путём образования различных внутримолекулярных и межмолекулярных связей.

Методом соединения УНТ без добавления дополнительных веществ является метод механохимической сборки. Он основан на проведении твердофазной химической реакции (механосинтез). Для его реализации проводится химический синтез, контролируемый механической системой с атомной точностью. В результате между атомами с ненасыщенными связями формируются первичные связи, что обеспечивает простое, но сильное связывание. Такие ненасыщенные связи могут быть получены на концах открытых нанотрубок. Естественно, что некоторые связи могут быть насыщены путём взаимодействия с соседними атомами, но, тем не менее, некоторые связи остаются реакционно-способными. Механохимическое связывание является очень многообещающим, но пока ещё не до конца разработанным методом. Не так давно была разработана технология точечного спая для соединения УНТ, заполненных медью. Припой помещается внутрь открытой нанотрубки в ходе её синтеза. Напряжение в несколько вольт может вызвать перемещение меди, которая выступает в роли связующего звена между нанотрубками. Для получения качественного спая необходимо контролировать скорость массопереноса внутри трубки.

Развитие нанотехнологии позволит более точно управлять синтезом материалов, создавать более точные актюаторы и эффективные инструменты для манипулирования, добиться высокоскоростной и автоматической наносборки.

Примеры структур и механических моделей линейных нанодвигателей, основанных на двустороннем и консольном закреплении МСНТ, а также на продольном и поперечном движении телескопических МСНТ представлены на рис. 10.13. Электростатическая сила, ван-дер-ваальсово взаимодействие, суммарная сила трения между слоями обозначены Fe, FvdW и Fr соответственно.

Смещение слоёв нанотрубки можно контролировать приложением электростатической силы. Межатомное связывание вызывает трение при движении внешнего цилиндра МСНТ, но экспериментально доказано, что скольжение внутренних слоёв происходит практически без потери энергии. Выталкивание внутренних трубок из МСНТ наблюдалось экспериментально. Из-за того, что скольжение слоёв происходит практически без трения, возможна их осцилляция с частотой порядка гигагерца.

Наноробототехника является очень перспективной областью науки, но таит в себе много подводных камней из-за наличия непредсказуемых размерных эффектов, но она будет и дальше развиваться, а создаваемые

структуры, инструменты, сенсоры и системы будут давать нам возможность всё глубже и глубже изучать и понимать наномир.



Рис. 10.13. Наноустройства, основанные на межслоевом скольжении цилиндров МСНТ - а. Призматический нанодвигатель на основе МСНТ, закреплённой с двух сторон - б. Призматический нанодвигатель на основе консольно закреплённой МСНТ - в.
Линейный нанодвигатель на основе продольного движения внутренней трубки МСНТ - г.
Линейный нанодвигатель на основе поперечного движения внутренний трубки МСНТ - д. Призматический нанодвигатель со встроенной позиционной чувствительностью на основе полевой эмиссии - е

Типичный график зависимости I-V для телескопической нанотрубки, где межэлектродная щель составляет 1 000 нм. Вкладка: изменение тока эмиссии со временем при напряжении 120 В.

#### Литература к разделу 10

10.1. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. – М.: Техносфера, 2005. – 444 с.

10.2 Poole C. P., Owens F. J., Introduction to Nanotechnology Wiley Interscience 2003,- P. 400.

10.3. Cornelius T. Handbook Techniques and Applications Design Methods; Fabrication Techniques; Manufacturing Methods; Sensors and Actuators; Medical Applications. Springer, 2007.– P.1350.

10.4. Nanotoday, Volume 2, Issue 6, December 2007, Pages 12-21.

10.5. NanoWeek, 1-7 сентября 2008 г., № 33.

10.6. Köhler M., Fritzsche W., Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, Willey–VCH, 2004.

10.7. Fennimore A. M. et al., Nature 424 (July 2003), - P. 408 - 410.

10.8. www.nanometer.ru/2008/01/08/11998251039854-5623.html

Научное издание

# НАНОЭЛЕКТРОНИКА

#### В двух книгах

#### Книга 2

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

Якименко Юрий Иванович Шмырева Александра Николаевна Младенов Георги Михайлов Спивак Виктор Михайлович Колева Елена Георгиева Богдан Александр Владимирович

Художник оформления – Александр Баранов Редактор – Наталья Перинская

Подп. к печати 31.05.2011. Формат 84х84/16. Бумага печат. № 1. Способ печати офсетный. Усл.-печат. лист. 20,50. Тираж 500 экз. Заказ № 64

Издательство "Аверс", 03056, Киев - 56, ул. Политехническая, 16. Зарегистрировано Печерской государственной администрацией г. Киева 21.09.1993 г. № 5393. Свидетельство про перерегистрацию от 29.03.2005 р. серия А00 № 031039

> Отпечатано в типографии ТОО "DIRECT LINE" Тел.: (044) 455 98 24; (044) 258 99 65 г. Киев, ул. Васильковская, 28