

**СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ:
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ**

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Развитие технологии сенсорных наносистем требует использования принципиально новых материалов, сенсорные свойства которых определяются процессами, протекающими на атомном и молекулярном уровне, в нанослоях и нанобъемах. Когда толщины тонких пленок в сенсорных наноструктурах достигают размера нанoshкалы, происходит изменение фундаментальных свойств веществ, входящих в состав пленок. Из-за некомпенсированности связей поверхностных атомов наноразмерных частиц их свойства подобны атомным поверхностным свойствам кристаллов, обусловленным особенностями расположения их на границе раздела фаз, а также особенностями взаимодействия и движения атомов вблизи граней кристаллов. Указанные свойства наночастиц и нанопленок определяются, в частности, нарушением трансляционной симметрии кристаллической структуры, наличием меньшего числа соседних атомов, более сильной анизотропией и ангармонизмом колебаний.

Результат указанных явлений заключается в возрастании способности к адсорбции, ионному и атомному обмену, контактными взаимодействиям структурных элементов сенсорных наносистем. Следует отметить также, что в приведенных случаях осложняется интерпретация поведения наночастиц в сенсорных материалах из-за возникновения трудностей в разграничении их объемных и поверхностных свойств. Для решения поставленных задач в создании и изучении сенсорных наносистем на основе использования тонких диэлектрических пленок требуется применение эффективных методов моделирования физических свойств диэлектриков. Одним из продуктивных методов исследования диэлектриков как активных материалов сенсорики является компьютерное моделирование их электронных свойств и параметров элементарной ячейки (расчет параметров кристаллической структуры, определение позиции атомов в ячейке). Компьютерное моделирование позволяет прогнозировать характеристики синтезируемых сложных соединений, определять динамику изменения их параметров при введении микродобавок, оптимизировать состав материала для получения приемлемых свойств сенсорных наноструктур.

Анализ кристаллической структуры и физико-химических свойств редкоземельных элементов. В качестве активных диэлектрических материалов для квантовых сенсорных наносистем используются сверхтонкие пленки соединений (например, оксидов) редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 2]. Применение оксидов РЗЭ обусловлено их высокими адсорбционными свойствами, в частности повышенной адсорбцией к кислороду и водороду, что обеспечивает получение оптимальных характеристик сенсорных наноструктур. На основе тонких пленок редкоземельных оксидов сформированы и исследованы многослойные наноструктуры типа металл-диэлектрик-металл и металл-диэлектрик-полупроводник для сенсорных наносистем, в том числе для сенсоров контроля многокомпонентных газовых сред [3, 4].

Проведенный предварительный анализ атомно-структурных свойств редкоземельных элементов показал, в частности, что кривая изменения атомных объемов РЗЭ в зависимости от их порядковых номеров имеет отчетливо выраженный периодический ход. Указанная закономерность совершенно аналогична периодическому изменению валентности в группе редкоземельных элементов. Периодичность изменения атомных объемов, обусловленная аномально высокими значениями данного параметра для церия, празеодима, европия, самария, тербия и иттербия, свидетельствует о наличии в кристаллической решетке этих элементов ионов различного заряда.

Таким образом, кристаллические характеристики редкоземельных элементов наглядно демонстрируют, что тип кристаллической решетки зависит от заряда ионов, составляющих ее. При наличии двухвалентных ионов в кристаллической решетке металлический европий и иттербий кристаллизуются в виде объемно-центрированных и гранецентрированных кубов. Трехвалентные ио-

ны редкоземельных элементов образуют кристаллы с гексагональной упаковкой, исключая лантан, который кристаллизуется в гранецентрированных кубах. При одновременном появлении трех- и четырехвалентных ионов кристаллическая решетка РЗЭ принимает чаще форму гранецентрированного куба, чем гексагональную.

Гексагональная плотная упаковка редкоземельных элементов при достаточно высоких температурах превращается в кубическую плотную упаковку с тем же координационным числом. В соответствии с этим можно полагать, что всем редкоземельным элементам присуще наличие различных равновесных модификаций, существование которых находится в прямой зависимости от температурных условий. При увеличении порядкового номера элемента электронные оболочки K , L , а также подуровни s , p , d оболочки N заполняются в нормальной последовательности. Но затем она нарушается: вместо подуровня $4f$ заполняются $5s$ и $5p$, затем и $6s$ -подуровни; и только с церия начинается заполнение $4f$ -орбиталей. Однако вследствие энергетической близости $4f$ и $5d$ -орбиталей заполнение $4f$ -подуровня протекает нерегулярно — у церия, гадолиния и лютеция появляется по одному d -электрону.

При возбуждении атома лантаноида, что всегда имеет место при химическом взаимодействии, один из f -электронов (реже — два электрона) переходит в d -состояние. В результате f - d -перехода возникает конфигурация $5d^1 6s^2$, которая в основном и определяет химические свойства лантаноидов и их исключительное сходство. Этим объясняется и тот факт, что наиболее устойчивая степень окисления всех лантаноидов равна +3. Остальные $4f$ -электроны, экранированные от внешнего воздействия двумя электронными оболочками, на химические свойства лантаноидов оказывают значительно меньшее влияние.

Существенной является повышенная устойчивость электронных конфигураций $4f^0$, $4f^7$, $4f^{14}$; с ней связана вторичная периодичность в группе лантаноидов и относительная стабильность степеней окисления +2 и +4 в тех случаях, когда реализуются близкие к ним электронные конфигурации. Необычные степени окисления связаны с возможностью f - d -перехода, которая зависит от заселенности $4f$ -подуровня и качественно может быть оценена из рассмотрения зависимости разностей энергий состояний $f^{-1} d^1 s^2$ и $f^0 s^2$. Положительные значения разности энергий характеризуют уменьшение вероятности f - d -перехода, и, следовательно, проявление степени окисления +2, отрицательные — свидетельствуют о большей вероятности таких переходов и степени окисления +4.

Программный пакет VASP/VAMP как среда моделирования электронных свойств оксидов РЗЭ. Результаты предварительного анализа электронных свойств редкоземельных элементов положены в основу компьютерного моделирования оксидов РЗЭ и интерпретации полученных данных. В качестве среды моделирования использован программный пакет VASP/VAMP, в котором реализуется ab-initio подход для квантовомеханических расчетов в молекулярной динамике (MD) на основе псевдопотенциалов с наборами базисных элементов плоских волн. Указанный подход, осуществляемый в VASP/VAMP, базируется на конечно-температурном приближении локальной плотности (со свободной энергией в качестве варьируемой величины) и точной оценке мгновенного электронного основного состояния в каждом MD-шаге.

Взаимодействие между ионами и электронами в используемом программном пакете описывается с помощью ультрамягких псевдопотенциалов Вандербиля (US-PP), или метода плоских присоединенных волн (PAW). Оба метода позволяют осуществлять значительное сокращение необходимого числа плоских волн в атомах переходных металлов. Кроме этого, в программе VASP/VAMP сравнительно просто рассчитываются силы и напряжения, которые возникают при релаксации атомов к их мгновенному основному состоянию.

Данная программа позволяет проследить за смещением отдельных частиц в изучаемой системе и вычислить коэффициенты их самодиффузии, рассчитать среднее время смены ближайших соседних частиц, а также определить ряд других физических свойств. Особенно привлекательным в исследовании активных сенсорных материалов является моделирование зависимостей указанных характеристик от температуры и величины механических напряжений в образце.

Задача моделирования атомно-структурных и электронных свойств редкоземельных соединений в наиболее общем виде заключается в выборе оптимальных алгоритмов расчета в программе VASP/VAMP, подборе входных параметров моделируемой системы для достижения требуемой точности расчетов и выборе определенной методики адекватного определения свойств изучаемых сенсорных материалов. Главная цель методов, используемых в VASP, состоит в решении уравнения

Шредингера для электронов в определенной структуре и оценке конечной полной энергии, сил и других параметров и величин. В данной работе использован метод присоединенных плоских волн (PAW-метод) VASP-программы, который позволяет корректно рассчитывать параметры кристаллической решетки, адекватно оценивать спиновую поляризацию и физические свойства материалов.

Идея применяемого алгоритма моделирования заключается в том, что расчет начинается с относительно малого числа атомов, а затем на основе полученных результатов с применением определенной методики производится трансляция до требуемых размеров структуры. Так, один из блоков алгоритма представляет собой модель структуры с малым числом атомов, в которой не учитывается температурная зависимость движения атомов, и расчет производится в объеме. В следующем блоке алгоритма полученные в результате расчета каждого отдельного слоя данные объединяются в одну систему. Далее выполняется удаление/добавление атомов для получения требуемого вида дефектов. На следующем этапе реализации алгоритма моделирования производится выбор процедуры по добавлению атомов в моделируемый массив. Например, если рассматривается точечный дефект (сферический), то усиление его влияния происходит по принципу увеличения размеров сферы. Предварительно выполняется ряд тестов, в частности производится расчет оптимального количества точек, устанавливающих степень разбиения обратного пространства, а также определяется минимальная энергия моделируемой системы. От количества указанных точек зависит точность определения координат атомов кристаллической решетки: для диэлектриков достаточно десяти точек на одну элементарную ячейку.

Атомно-структурные и электронные свойства оксидов редкоземельных элементов в объеме. В данной работе представлены результаты моделирования атомно-структурных и электронных свойств оксидов самария (Sm_2O_3) и гольмия (Ho_2O_3). Кристаллическая ОЦК решетка данных редкоземельных соединений показана на рис. 1, а параметры решетки этих соединений приведены в таблице 1. Для расчета зонной структуры определяется первая зона Бриллюэна кристаллической решетки. Первая зона Бриллюэна рассматривается в данном случае как элементарная ячейка обратной решетки, обладающая точечной симметрией этой решетки. Из этого, в частности, следует, что объем первой зоны Бриллюэна равен объему элементарной ячейки обратной решетки. Все зоны Бриллюэна являются репликами первой зоны: их получают, транслируя точки, принадлежащие первой зоне, на векторы обратной решетки. Отличие полученных при моделировании значений параметров зонной структуры от справочных величин связано с использованием определенных приближений при решении уравнения Шредингера.

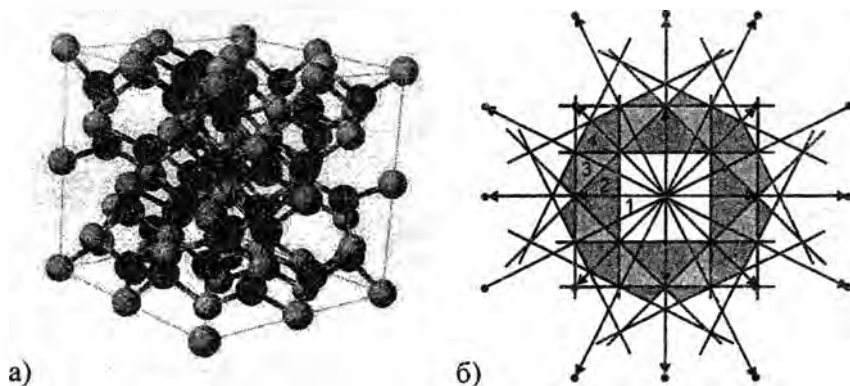


Рис. 1. Кристаллическая ОЦК решетка редкоземельных оксидов (а) и четыре зоны Бриллюэна для двумерной прямоугольной обратной решетки (б)

Таблица 1–Параметры кристаллической решетки редкоземельных оксидов

Оксид РЗЭ	Параметры решетки, Å			Запрещенная зона, эВ спр./мод.	Вид решетки	
	а, спр./мод.	б, спр./мод.	с, спр./мод.		Тип решетки	Простр. группа
Sm_2O_3	10,85/ 11,7180	10,85/ 11,7177	10,85/ 11,7111	5,1/4,9	ОЦК	Ia-3
Ho_2O_3	10,61/ 10,6153	10,61/ 10,6153	10,61/ 10,6153	5,3/3,85		

Электронная плотность для оксидов самария и гольмия представлена на рис. 2, а их зонная структура приведена на рис. 3. Полученные зависимости позволяют установить, что спиновая поляризация носителей заряда вблизи уровня Ферми составляет $[1+(\text{spin}_{\text{up}}-\text{spin}_{\text{down}})/(\text{spin}_{\text{up}}+\text{spin}_{\text{down}})]/2=0,4872$. Из вышеизложенного следует, что редкоземельные оксиды могут быть использованы в спинтронных сенсорных наноструктурах при получении туннельных барьеров (в наноструктурах типа ферромагнетик–диэлектрик–ферромагнетик) или при получении квантовых колодцев (в наноструктурах типа диэлектрик–проводник–диэлектрик).

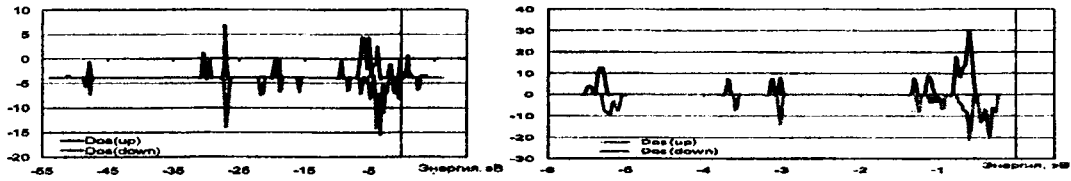


Рис. 2. Электронная плотность для оксида самария (а) и оксида гольмия (б)

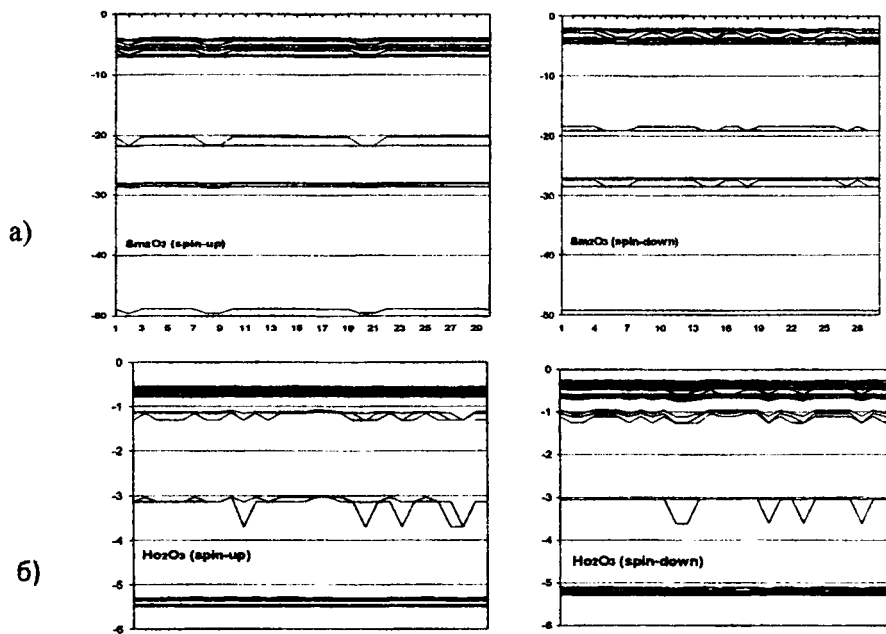


Рис. 3. Зонная структура оксида самария (а) и оксида гольмия (б)

Интегральное представление электронной плотности более наглядно отражает разницу в количестве электронов с разными спинами на подуровнях зоны проводимости и валентной зоны. Анализ зонной структуры редкоземельных оксидов позволяет высказать предположение, что для моделируемых материалов характерно наличие нескольких подуровней, которые замедляют релаксационные процессы. Вблизи зоны проводимости имеются ловушечные центры на расстоянии порядка 0,35 эВ (акцепторный уровень), а второй подуровень ловушечных центров относится к разряду глубоких уровней, что позволяет увеличить время жизни как электронов, так и дырок. В отличие от первого подуровня, на который могут переходить только электроны, на второй уровень равновероятен переход обоих носителей заряда.

Вид полученных волновых функций свидетельствует о низкой подвижности носителей заряда в исследуемых материалах. Ловушечные уровни в области собственной проводимости материалов приводит к сильной зависимости удельной проводимости от возможных примесей и дефектов в кристалле. В результате моделирования установлено, что заряды в кристалле редкоземельных оксидов обладают спиновой поляризацией. Запрещенная зона для электронов со

спином вверх имеет значение 4,5 эВ, а со спином вниз — 4,55 эВ. Наличие относительно малого числа носителей заряда вблизи уровня Ферми определяет особенности применения данных материалов в наносенсорике.

Электронные свойства редкоземельных оксидов при имитации ограничения кристаллической структуры. Особый интерес вызывает моделирование электронных свойств изучаемых материалов при имитации ограничения кристаллической структуры по одной из координатных осей. Данное представление приближает модель кристаллической решетки оксидов РЗЭ к реальной ситуации в технологии сенсорного контроля. Дело в том, что формирование сенсорных наноструктур предусматривает наличие свободной поверхности активного сенсорного материала для обеспечения взаимодействия ее с контролируемым газом.

Для изучения поверхностных свойств оксидов РЗЭ, в частности оксида самария, выполнена трансляция элементарной ячейки по осям X и Y для получения плоскости, а затем — по оси Z для получения необходимой кристаллической структуры. После этого для имитации поверхностных свойств принимаем, что определенное количество (в пределах 10–50%) связей в кристалле по оси Z разорвано. Поскольку для решения уравнения Шредингера в качестве одного из приближений программа VASP использует трансляцию электрофизических и атомно-структурных свойств, то во избежание взаимодействия атомов поверхности с нижним слоем добавлены атомы водорода, замыкающие свободные связи. Для имитации периодичности кристаллической решетки нижние слои «заморожены» — атомно-структурные и волновые функции для данных атомов условно приняты неизменными.

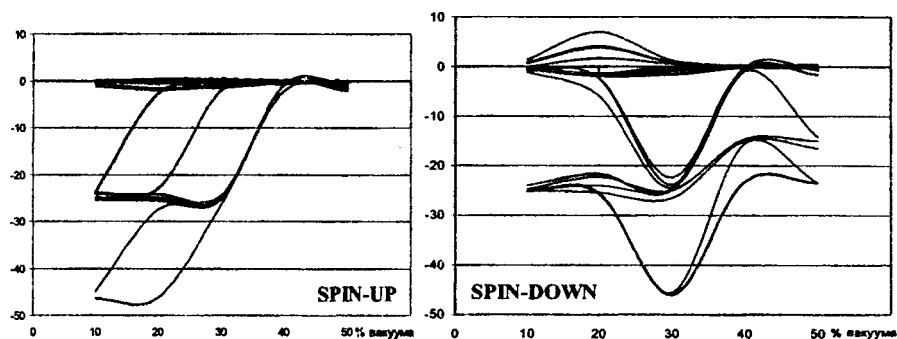


Рис. 4. Зонная структура оксида самария при разном количестве разорванных связей в поверхностном слое

В процессе анализа обратной решетки выполнен расчет зонной структуры оксида самария при разном количестве разорванных связей в поверхностном слое (рис. 4). Сопоставление зонной структуры с разной направленностью спина показывает, что оксид самария проявляет биметаллические свойства. Для электронов со спинами вверх наблюдается уменьшение запрещенной зоны вплоть до нуля, что характеризует поверхность оксида самария для электронов данного типа как металлическую. В то время как для электронов со спинами вниз, ширина запрещенной зоны изменяется незначительно и граница раздела диэлектрик-вакуум имеет область насыщения (для электронов) и область обеднения (для дырок).

Р. С. Авторы выражают искреннюю благодарность профессору БГУИР, доктору физ.-мат. наук Нелаеву В. В. за предоставленную возможность проведения исследований с использованием программы VASP/VAMP, постоянное внимание к выполняемой работе и помощь в интерпретации полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А. Наносенсоры на основе сверхтонких пленок редкоземельных соединений // Нанотехника. — 2009. — № 1. — С. 45–48.
2. Гулай В. А. Электрофизические свойства туннельных сенсорных МДМ-наноструктур на основе оксидов РЗЭ // Электроника-инфо — 2007. — № 9. — С. 52–56.
3. Колешко В. М., Гулай А. В., Гулай В. А. Туннельные МДМ-наносенсоры: стратегии и технологии моделирования // Нано- и

микросистемная техника. — 2007. — № 9. — С. 46–52. 4. Koleshko V. M., Gulay A. V., Gulay V. A. Simulation of tunneling sensor MIM-nanostructures // Proceedings of SPIE. — 2009. — V. 7377. — № 7377-39.

УДК 631.5/9:004

Колешко В. М., Гулай А. В., Польшкова Е. В., Гулай В. А.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ТОЧНОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ

*Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь*

Эффективная реализация технологий точного земледелия возможна на основе получения и использования достоверной информации о плодородии почвы в каждой точке обрабатываемого сельскохозяйственного поля. Одно из основных направлений точного земледелия включает построение электронных почвенных карт и связанных с ними электронных карт планируемого урожая. Анализ электронных карт позволяет специалистам сельского хозяйства выбирать оптимальные параметры отдельных технологических процессов, а также определять всю стратегию аграрного производства. Другим направлением применения интеллектуальных сенсорных систем точного земледелия является создание автоматизированных технологических комплексов для выполнения адаптивных процессов аграрного производства. Цель применения таких комплексов состоит в контроле неравномерности качества почвы по всей площади обрабатываемого поля и учете результатов мониторинга при дифференцированном внесении питательных веществ в каждой точке поля.

Варианты конструктивного исполнения интеллектуальных сенсорных систем для точного земледелия.

Эффективным инструментом исследования свойств почвы является контроль ее цветовых характеристик, которые наиболее полно определяются спектрами отражения. С учетом этого разработан цветоцветовой метод контроля почвы в режиме реального времени по ее спектральной отражательной способности. Сущность разработанного метода заключается в формировании информационного образа в виде сочетания оптических параметров почвы и определении на его основе характеристик качества, в частности, концентрации в почве органических веществ. Измерение параметров почвы в видимом диапазоне спектра производится с помощью набора светодиодов и фотоприемника, а также устройства обработки информации (рис. 1, а). Сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается микропроцессорным устройством, формирующим сенсорный информационный образ почвы.

Разработанная мобильная сенсорная система для контроля почвы имеет следующие основные параметры. Объем измеряемого информационного образа почвы – 8 параметров (фиолетовый свет – 400 нм; синий – 470 нм; зеленый – 520 нм; желтый – 590 нм; оранжевый – 610 нм; красный – 630 нм; инфракрасное излучение; белый свет). Длительность формирования информационного образа почвы составляет 115 мс (8 информационных импульсов по 10 мс с временными промежутками между импульсами по 5 мс). Периодичность формирования информационных образов почвы равна 1 с, что при минимальной скорости транспортирования 2 км/час позволяет получить пространственное разрешение порядка 0,5 м.

Количество спектральных точек контроля n связано с масштабом неоднородности q отражательной способности почвы по оптическому диапазону следующим соотношением:

$$n \geq c \Delta \lambda / q, \quad (1)$$

где $c > 1$ – постоянная; $\Delta \lambda$ – ширина оптического диапазона. Учитывая, что величина q трудно поддается анализу и определению, разработана модификация сенсорной системы, в которой точки контроля не соотносятся с определенным цветом, а равномерно размещены вдоль