№ 5(142) **♦** 2012

Издается с 1999 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Журнал включен в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России и в систему Российского индекса научного цитирования

Главный редактор Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора Лучинин В. В.

Редакционный совет:

Аристов В. В. Асеев А. Л. Волчихин В. И. Гапонов С. В. Захаревич В. Г. Каляев И. А. Квардаков В. В. Климов Д. М. Ковальчук М. В. Нарайкин О. С. Никитов С. А. Сауров А. Н. Серебряников С. В. Сигов А. С. Стриханов М. Н. Чаплыгин Ю. А. Шахнов В. А. Шевченко В. Я

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И. Андриевский Р. А. Антонов Б. И. Арсентьева И. П. Астахов М. В. Быков В. А. Горнев Е. С. Градецкий В. Г. Гурович Б. А. Кальнов В. А. Карякин А. А. Колобов Ю. Р. Кузин А. Ю. Мокров Е. А. Норенков И. П. Панич А. Е. Панфилов Ю. В. Петросянц К. О. Петрунин В. Ф. Путилов А. В. Пятышев Е. Н. Сухопаров А. И. Телец В. А. Тимошенков С. П. Тодуа П. А Шубарев В. А. Отв. секретарь Лысенко А. В.

Редакция: Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Учредитель: Излательство

"Новые технологии"

ПОДПИСКА:	Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д.
Аннотации на русском и английском языках с в свободном доступе на сайтах журнала (http://now научной электронной библиотеки (http://elibrary. статей расположены на сайте журнала: с 1999 г. по 2	1999 г. по настоящее время находя tex.ru/nmst/, http://www.microsystems.ru u). Электронные версии полнотекстов 2010 г. в разделе "АРХИВ".
Contents	
Гусев С. А., Скороходов Е. В., Шашкин В. И. нельный датчик для виброакселерометра Новости ФИАН	Микроэлектромеханический тун-
Вопилкин Е. А., Климов А. Ю., Рогов В. В., Ш	Іулешова И. Ю., Пряхин Д. А.,
ристик полупроводниковых фотоэлектрически	х преобразователей энергии при
Смахтин А. П., Чуян Р. К. Экспериментальное	е исследование рабочих характе-
ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ	
Данила А. В., Горнев Е. С., Шамирян Д. Г., Г нология формирования металлического затвор мальным размером 45 нм	а для КМОП-маршрута с мини-
микрочастиц трис(8-гидроксихинолина) алюм	иния с наноразмерной полиэлек-
Заярский Д. А., Портнов С. А., Горин Д. А. Фо	льных систем
Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А.	Особенности созревания и спино-
применением теории самоорганизации, теори	и информации и атомно-силовои
ния структуры пленок серебросодержашего Пл	АН на их газочувствительность с
Часть 1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Ковалевский А. А., Цыбульский В. В., Власукова J Шевченок А. А. Наноразмерный дисилицид тит	I. А., Строгова А. С., Лученок А. Р., ана: синтез, структура, свойства
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕ	ские основы мнст
Глухова О. Е., Коссович Е. Л. Явные модели р многослойных графеновых пластинах	аспространения краевых волн в
конструирование и моделирование	МНСТ
жирикова З. М., Козлов Г. В., Алоев В. З. Зав лимерных нанокомпозитов от геометрии углер	исимость степени усиления по- одных нанотрубок (нановолокон)
нология металлического водорода. Моделиров	ание Элит-синтеза. часть т
Колешко В. М., Полынкова Е. В., Хмурочич Н	. В., Чашинский А. С. Нанотех-

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2012

COD	ГFРЖ	ΆH	ИF

Чанотехнологии и зондовая микроскопия

УДК 620.3

В. М. Колешко¹, д-р тен. наук, проф., зав. каф., Е. В. Полынкова¹, ст. препод., Н. В. Хмурочич², вед. специалист, А. С. Чашинский¹, ст. препод., е-mail: chashinski@gmail.com ¹Белорусский национальный технический университет, г. Минск ²Концерн "Белбиофарм", г. Минск

НАНОТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОДОРОДА: МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛИТ-СИНТЕЗА. ЧАСТЬ 1

Поступила в редакцию 07.02.2012

Рассмотрена возможность создания технологии получения металлического водорода. Представлена реализация ЭЛИТ-способа, методом молекулярной динамики проведена оценка возможности использования нанотрубок в качестве контейнера для твердого водорода.

Ключевые слова: ЭЛИТ-процесс, металлический водород, углеродная нанотрубка, молекулярная динамика

Введение

Разработка технологии получения металлического водорода важна не только для фундаментальной науки, но и для практических задач его использования. Перспективы технологий и изделий из металлического водорода обусловлены не только водородной энергетикой, водородной «смазкой» летательных аппаратов, но особенно предсказываемыми комнатнотемпературной сверхпроводимостью, экзотическими физическими электронными, магнитными и сенсорными свойствами. Также просматриваются перспективы применения против террористов.

Температура, при которой газообразный водород становится жидкостью, составляет 20 К. В 1935 г. Ю. Вигнер и Х. Хантингтон [1] предположили, что при высоких давлениях водород из газа с диэлектрическими свойствами должен превратиться в проводящий металл. Превращение, по мнению авторов, будет происходить при давлении примерно 25 ГПа. По их расчетам твердый металлический водород должен иметь объемно-центрированную решетку (при 0 К и нулевом давлении), а его плотность при тех же условиях должна быть существенно выше плотности твердого молекулярного водорода (0,59 г/см³ вместо 0,089 г/см³). Отметим, что водород проявляет металлические свойства (например, хорошо проводит электрический ток), не обязательно находясь именно в твердом агрегатном состоянии.

В 1975 г. Л. Верещагин и др. из Института физики высоких давлений СССР отметили, что получили водород в металлическом состоянии. При температуре 4,2 К (температура кипения гелия) в тонком слое водорода, подвергнутом с помощью алмазных наковален давлению около 300 ГПа, ученые наблюдали уменьшение электрического сопротивления водорода в несколько миллионов раз, что служило, по мнению автора, свидетельством перехода в металлическое состояние.

В 1968 г. Н. Ашкрофт высказал [2], что металлический водород будет обладать сверхпроводимостью при высоких температурах (больше 200 К).

Итальянские и немецкие физики-теоретики [3] утверждают, что благодаря электрон-фононному механизму образования куперовских пар критическая температура перехода молекулярного водорода из металлического в сверхпроводящее состояние может достигать рекордного значения 242 К. Правда, при этом должно быть огромное давление — 450 ГПа, что приблизительно в 4,5 млн раз больше земного атмосферного давления.

Гораздо более продуктивным способом получения высоких давлений вместо алмазных наковален является взрывной метод, где по ячейке с образцом водорода ударяют металлическими пластинами или струей газа, ускоренными до гиперзвуковых скоростей. Сейчас существуют установки однократного ударного сжатия, в которых водород можно сжимать до 1013 ГПа, однако металлический водород не получается. В момент удара, когда давление достигает миллионов атмосфер, водород неизбежно нагревается до тысяч градусов Кельвина и переходит в жидкое состояние. Изобретатели пытаются придумать, как уменьшить температуры в эксперименте, но пока это все равно тысячи градусов. Более того, через микросекунды, когда заканчивается действие ударной волны, водород опять становится газом, поэтому измерить что-то очень сложно. Измеряя сопротивление в динамических экспериментах, исследователи видели, что водород становится проводником с проводимостью почти как у жидких металлов. Но эта проводимость все-таки слабо зависела от температуры, т. е. водород еще не обладал свойствами металла. Состояние водорода при этом характеризуется как «неупорядоченная проводящая среда» (неупорядоченная, так как температуры слишком высоки) или «плотная низкотемпературная неидеальная плазма», а появляющийся эффект проводимости соответствует «ионизации давлением».

Поэтому несравненно важно, чтобы металлический водород оказался устойчивым в отсутствие давления. Существование подобных, вполне устойчивых метастабильных модификаций общеизвестно (примером может служить алмаз, который при низких температуре и давлении обладает более высокой свободной энергией, чем графит). В отношении металлического водорода вопрос о его устойчивости в отсутствие давления, как свидетельствуют некоторые расчеты, также решается положительно, но остается неясным, будет ли это состояние жить достаточно долго.

Реализация ЭЛИТ-процесса

Получение металлического водорода в квазиравновесных условиях связано с необходимостью создать в некотором объеме давления, превосходящие 200 ГПа. Известные же материалы, включая алмаз, не выдерживают таких нагрузок, и поэтому трудно сделать камеру, в которой водород сжимался бы до нужного давления.

Однако существует путь, предложенный профессором В. М. Колешко, позволяющий создать требуемые условия наносинтеза: поместить водород внутрь твердого тела и сжать его при резком изменении параметров кристаллической решетки данного тела путем электронно-лазерной ионной технологии (ЭЛИТ)-синтеза с помощью лазерного излучения различных длин волн, электронных и ионных пучков [4—7] (рис. 1).

Для реализации ЭЛИТ-процесса изготовления трехмерных водородных наносистем разработан автоматизированный комплекс, позволяющий гибко управлять параметрами лазерного излучения, ионного и электронного пучков. Лазерное воздействие при формировании наноструктуры проводится в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Получение и перенос в зону обработки управляемого пучка электронов (ионов) осуществляется с помощью разработанного электронно-ионного СВЧ источника, в котором генерация ионов (электронов) происходит в объеме геометрически локализованной газоразрядной плазмы, возбужденной СВЧ полем. Непрерывный пучок ионов с током 5 мА создается при работе в газовой среде с помощью СВЧ генератора, работающего в непрерывном режиме на частоте 2,375 ГГц.

Суть данного метода состоит в том, что после заполнения, например, нанотрубки водородом часть атомов по длине «выбивалась» из нанотрубки, а затем снова «сшивала» нанотрубку (рис. 2). В результате возникает колоссальное давление водорода внутри



гис. 1. Схема реализации Элтгі - синтеза нанометаллического водорода:

1 - подложка с набором нанотрубок; 2, 3 - коротковолновое и длинноволновое лазерное излучение; 4 - зона электронной обработки; 5, 6 - источники ионов и электронов; 7, 8 - ионный и электронный пучки



Рис. 2. Нанотехнология получения гипервысоких давлений: *a* — часть атомов углерода по длине «выбита» из нанотрубки; *б*, *е* — «сшивание» концов нанотрубки

нанотрубки. Чтобы удерживать нанотрубку от самопроизвольного разрыва, предлагается использовать многостенные нанотрубки или сочетание различных нанотрубок и нанопор [8].

Для исследования были спроектированы и использованы следующие наноэкструдеры ЭЛИТсинтеза нанометаллического водорода: нанотрубки углеродные, оксида бериллия, карбида кремния, оксида цинка и нитрида алюминия, оксида титана, ванадия и ниобия, сульфида вольфрама, молибдена и ванадия. Выбор данного типа нанотрубок обусловлен их свойствами (металлические, диэлектрические, полупроводниковые и пьезоэлектрические).

Результаты моделирования

Для молекулярно-динамического исследования емкостных свойств нанотрубок использовался эффективный потенциал MM+, который представляет собой расширение поля MM2 [9].

Проведена оценка возможности использования нанотрубок в качестве контейнера для твердого водорода. На данном этапе исследования емкости была выбрана нанотрубка 40 × 40 радиусом 2,67 нм.











Рис. 8. Зависимость энергии молекул (1) и атомов (2) водорода, заполняющих нанотрубку, от геометрических параметров нанотрубки

Затем нанотрубку помещали в периодическую систему размерами $4,94 \times 4,94 \times 5,64$ нм, что позволило ее рассматривать как бесконечно длинную трубку. Затем в трубку помещался водород и проводилась молекулярно-динамическая оптимизация (используя потенциал MM+) при температуре 0 К. В нанотрубку было помещено столько водорода, чтобы энергия водорода внутри трубки была равна нулю. Затем из трубки выбивался продольный слой атомов углерода и «сшивался», в результате чего уменьшался диаметр нанотрубки (рис. 3, см. четвертую сторону обложки). Затем снова проводилась оптимизация водорода и по достижении определенного градиента (0,001) вычислялась энергия водорода в трубке меньшего диаметра.

В результате была получена зависимость изменения энергии водорода внутри нанотрубки от диаметра нанотрубки (рис. 4). Во время исследования диаметр нанотрубки был уменьшен с 5,42 до 2,44 нм. При уменьшении диаметра в 1,6 раза давление в трубке составило 312 ГПа.

При дальнейшем уменьшении диаметра трубки (рис. 5, см. четвертую сторону обложки) (радиус 2,169913 нм, хиральность 16 × 16) водород из-за дав-

ления внутри (энергия системы 54406,6 эВ) «выдавливается» через стенки нанотрубки, тем самым уменьшая давление (рис. 6). Этот эффект присущ всем нанотрубкам вне зависимости от хиральности.

Анализируя давления (при одинаковом числе атомов водорода энергия молекулярного водорода внутри нанотрубки 40×40 составляет 0,2 эВ, в то время как атомарный водород имеет энергию 1149,2 эВ), возникающие в нанотрубке (рис. 7), при замене молекулярного водорода на атомарный, можно предположить, что при увеличении давления (10...100 ГПа) молекулярный водород будет переходить в новое состояние (жидкий и металлический водород), тем самым, понижая давление внутри нанотрубки (рис. 4, 8).

Таким образом, изменяя условия в водородноуглеродном наноносителе можем получить давления до 600...1800 ГПа, что является убедительной предпосылкой для получения нанометаллического водорода, свойства которого будут рассмотрены во второй части данного исследования.

Список литературы

1. Wigne E., Huntington H. On the possibility of a metallic modification of hydrogen // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. 746 p. 2. Ashcroft N. W. Metallic Hydrogen: A High-Temperature

Superconductor? // Phys. Rev. Letts. 1748. Vol. 21. 1968 p. 3. **Cudazzo P.** et al. Ab Initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen // Phys. Rev. Lett 2008. Vol. 100, 257001 p.

Lett. 2008. Vol. 100. 257001 р. 4. Колешко В. М. Авт. свид. СССР № 519048 от 1974 г., № 608377 от 1976 г., № 843632 от 1980 г., № 1127705 от 1983 г., № 1144562 от 1983 г., № 1227052 от 1984 г. 5. Колешко В. М., Полынкова Е. В. ЭЛИТ-процесс сен-

5. Колешко В. М., Полынкова Е. В. ЭЛИТ-процесс сенсорных микросхем // Машиностроение. 2003. Вып. 19. С. 117—122.

6. Колешко В. М., Гулай А. В., Полынкова Е. В. Автоматизированный комплекс ЭЛИТ-процесс изготовления сенсорных микросистем // Машиностроение. 2005. Вып. 21. С. 214—225.

7. Колешко В. М., Чашинский А. С., Хмурович Н. В. Сенсорные молекулярные контейнеры водорода // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 5. С. 63—66.

8. Колешко В. М., Полынкова Е. В., Хмурович Н. В. Наносистемы ЭЛИТ-синтеза нанометаллического водорода // Матер. Второй междунар. науч. конф. "Наноструктурные материалы". Минск, 22–25 апр. 2010 г. 2010. С. 37. 9. Allinger N. L. Conformational analysis. 130. MM2.

9. Allinger N. L. Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. 8127 p.

УДК 541.64: 546.26

3. М. Жирикова, аспирант, **Г. В. Козлов**, ст. науч. сотр., **В. 3. Алоев**, д-р хим. наук, проф., Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия, г. Нальчик, e-mail: i_dolbin@mail.ru

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УСИЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ ГЕОМЕТРИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН)

Поступила в редакцию 01.02.2012

Предложена скейлинговая модель, описывающая зависимость степени усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), от геометрии нанонаполнителя. Указанная геометрия характеризуется радиусом кольцеобразных структур, формируемых этими анизотропными нанонаполнителями. Получено хорошее соответствие теории и эксперимента для широкого набора нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), степень усиления, геометрия нанонаполнителя, кольцеобразные структуры

Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для полимерных нанокомпозитов [1]. Специфическими особенностями УНТ (УНВ) являются их высокая степень анизотропии (большое отношение их длины к диаметру) и низкая поперечная жесткость. Эти факторы определяют формирование кольцеобразных структур УНТ (УНВ) при получении и введении их в полимерную матрицу. Радиус таких структур в значительной степени зависит от диаметра и длины УНТ (УНВ). Таким образом, спецификой применения УНТ (УНВ) является сильная зависимость структуры нанонаполнителя от его геометрии. Поэтому целью настоящей работы является исследование зависимости одного из наиболее важных свойств композитов вообще и нанокомпозитов, в частности (степени усиления), от геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон), используемых в качестве нанонаполнителя.

Эксперимент

В качестве объекта исследования выбраны шесть групп нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками или нановолокнами. Эти группы были подобраны таким образом, чтобы использовать полимеры разных классов в качестве полимерной матрицы с нанонаполнителем (УНТ или УНВ), имеющим достаточно широко варьируемую геометрию, характеризуемую диаметром УНТ (УНВ) и их длиной. В качестве полимерной матрицы использованы каучукообразные полидиметилсилоксан (ПДМС) [2] и стирол-бутадиеновый каучук (СБК) [3], аморфный стеклообразный полиамид (фенилон) [4], аморфно-кристаллический полипропилен (ПП) [3] и сетчатый эпоксиполимер (ЭП) [5]. Геометрия используемых УНТ (УНВ) также варьировалась в достаточно широких пределах их диаметр был равен 25...80 нм, длина — 2...10 мкм. Содержание нанонаполнителя изменялось в пределах 0,15...7,0 масс. %. Подробности получения указанных нанокомпозитов приведены в работах [2—5].

Результаты и обсуждение

Для описания зависимости степени усиления, которая характеризуется отношением $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ (где $E_{\rm H}$ и $E_{\rm M}$ — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно), использована следующая скейлинговая модель [6]. Суть этой модели заключается во введении фактора приведения α^{n-3} , связывающего весовые содержания нанонаполнителя $W_{\rm H}$ в двух нанокомпозитах A и B:

$$W_{\rm H}^{\rm B} = \alpha^{n-3} W_{\rm H}^{\rm A}, \qquad (1)$$

где $W_{\rm H}^{A}$ и $W_{\rm H}^{\rm B}$ — массовое содержание нанонаполнителя в нанокомпозитах A и B, соответственно; α отношение размеров частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя; n — параметр, характеризующий форму частиц нанонаполнителя, который принимается равным 1 для коротких волокон; 2 — для дискообразных (чешуйчатых) частиц и 3 — для сферических частиц.

Взаимосвязь размера частиц нанонаполнителя и модуля упругости нанокомпозита в рамках модели [6] записывается следующим образом:

$$E_{\rm H}(\theta, W_{\rm H}, D_{\rm q}) = E_{\rm H}(\theta, \alpha^{n-3}, W_{\rm H}, \alpha D_{\rm q}), \qquad (2)$$

где θ — параметр, связанный с распределением частиц нанонаполнителя; $D_{\rm q}$ — диаметр частицы.

В случае дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов фактор приведения α принимается равным отношению диаметров частиц (агрегатов частиц) в сравниваемых нанокомпозитах [6]. В случае нанокомпозитов полимер/органоглина в качестве α принималось отношение длин пластин силиката для разных сортов органоглины [2]. Кроме того, в первом случае принималось n = 2,5 [6], а во втором — n = 2,0 [2]. Учитывая сказанное выше относительно поведения углеродных нанотрубок в качестве нанонаполнителя в полимерной матрице, фактор приведения α можно рассчитать следующим образом:

$$\alpha = \frac{R_{\rm YHT}^{\rm max}}{R_{\rm VHT}},$$
(3)

где $\frac{R_{\rm YHT}^{\rm max}}{R_{\rm YHT}}$ и $R_{\rm YHT}$ — максимальный и текущий ра-

диус кольцевых структур, которые формируют УНТ (УНВ) соответственно.

Показатель n в уравнениях (1) и (2) выбран равным 1. Следовательно, окончательно фактор приведения α определяется следующим образом:

$$\alpha^{n-3} = \left(\frac{R_{\rm YHT}^{\rm max}}{R_{\rm YHT}}\right)^{-2}.$$
 (4)

Как показано в работе [6], зависимость $(E_{\rm H}/E_{\rm M})$ от величин α и $W_{\rm H}$ в рамках скейлинговой модели может быть выражена следующим образом:

$$\frac{E_{\rm H}}{E_{\rm M}} = 1 + 0.65 \alpha^{-2} W_{\rm H},\tag{5}$$

где $W_{\rm H}$ дается в масс. %.

Рассмотрим метод оценки радиуса кольцеобразных структур $R_{\rm YHT}$ для УНТ (УНВ). В рамках перколяционной модели Бридж [7] показал, что радиус указанной структуры $R_{\rm YHT}$ связан с объемной степенью наполнения $\varphi_{\rm H}$ следующим соотношением:

$$R_{\rm YHT} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi L_{\rm YHT} r_{\rm YHT}^2}{\varphi_{\rm H}} \right)^{1/3},\tag{6}$$

где $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ — длина и радиус УНТ (УНВ) соответственно.

Величину $\phi_{\rm H}$ можно рассчитать согласно известному соотношению [8]:

$$\varphi_{\rm H} = \frac{W_{\rm H}}{\rho_{\rm H}},\tag{7}$$

где $W_{\rm H}$ — массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_{\rm H}$ — его плотность, которая определяется согласно уравнению [8]:

$$\rho_{\rm H} = 0.188 (D_{\rm H})^{1/3}, \tag{8}$$

где в качестве $D_{\rm H}$ для УНВ принимается их диаметр, а для УНТ — разность внешнего и внутреннего диаметров нанотрубки. Значение $R_{\rm YHT}^{\rm max}$ принята равным значению $R_{\rm YHT}$ при $W_{\rm H} = 0,5$ масс. %.

На рисунке приведено сравнение экспериментальных $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ и рассчитанных согласно уравнению (5) ($E_{\rm H}/E_{\rm M}$)^т значений степени усиления для шести рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ и ($E_{\rm H}/E_{\rm M}$)^т составляет 5,6 %). Таким образом, данные рисунка подтверждают корректность как применения скейлинговой модели [6] для описания степени усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных УНТ (УНВ), так и способа определения фактора приведения α , данного уравнением (4). Изложенные выше результаты предполагают достаточно сильную зависимость степени усиления от геометрии УНТ (УНВ), а предложенная модель



Сравнение экспериментальных $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ и рассчитанных согласно уравнению (5) ($E_{\rm H}/E_{\rm M}$)^т значений степени усиления для нанокомпозитов ПДМС/УНТ (1), СБК/УНТ (2), фенилон/УНТ (3), ЭП/УНТ (4), ПП/УНТ (5) и ПП/УНВ (6)

может быть использована для прогнозирования величины $E_{\rm H}/E_{\rm M}$ с достаточно высокой точностью.

Отметим один принципиально важный аспект предложенной модели: она не учитывает модуль упругости нанонаполнителя, что является общим положением для фрактальных и перколяционных моделей усиления композитов (нанокомпозитов) [6, 8].

Выводы

Предложена скейлинговая модель, описывающая степень усиления полимерных нанокомпозитов, на-полненных углеродными нанотрубками (нановолок-

нами), как функцию геометрии нанонаполнителя. В основе модели лежит экспериментально подтвержденное наблюдение формирования указанным сильно анизотропным нанонаполнителем кольцеобразных структур, радиус которых может быть определен в рамках теории перколяции. Теоретический расчет согласно предложенной модели показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Список литературы

1. **Яновский Ю. Г.** Наномеханика и прочность композиционных материалов. М.: Изд-во ИПРИМ РАН, 2008. 179 с.

2. Елецкий А. В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 223—274.

3. Жирикова 3. М., Козлов Г. В., Алоев В. 3. Геометрия углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах // Матер. VII Междунар. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: КБГУ, 2011. С. 158—164.

4. Zaikov G. E., Kozlov G. V., Aphashagova Z. Kh., Mikitaev A. K. Plasticity structural analysis of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes. // J. Appl. Polymer Sci. 2009. V. 111, N 5. P. 2621–2624.

5. **Khabashesku V. N., Barrera E. V., Lobo R. F. M.** Confined tubular carbon nanostructures for nanoreactors and synthons // Current Research on Nanotechnology. 2007. V. 1, N 2. P. 165–182.

6. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Карнет Ю. Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.

7. **Bridge B.** Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, N 2. P. 102-103.

8. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

Конструирование и моделирование МНСТ

УДК 539.384.6

О. Е. Глухова, д-р физ.-мат. наук, проф., Е. Л. Коссович, программист, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, e-mail: kossovichel@info.sgu.ru,

ЯВНЫЕ МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КРАЕВЫХ ВОЛН В МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ПЛАСТИНАХ

Поступила в редакцию 15.01.2012

Исследован прогиб многослойной графеновой пластины, содержащей 15...100 слоев, в рамках теории сплош-

ной среды. Для этого разработаны явные модели, описывающие распространение изгибной краевой волны Коненкова в многослойных графеновых пластинах при различных видах нагружений. Разработанные модели хорошо аппроксимируют точное решение задачи вне зоны краевой нагрузки, а также вблизи края пластины. Показано, что при увеличении числа слоев графеновой пластины ее прочностные свойства значительно возрастают.

Ключевые слова: краевая изгибная волна, многослойный графен, пластина, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, изгибная жесткость, частота приложенной нагрузки, теория Кирхгофа изгиба тонких пластин, дисперсия, параболическое уравнение, эллиптическое уравнение

Введение

Графен обладает уникальными физическими, механическими и химическими свойствами, поэтому является одним из самых перспективных материалов наноэлектроники и наномеханики. Однородность атомной сетки, обусловленная отсутствием негексагональных элементов, делает графен легким, эластичным и устойчивым к внешним механическим воздействиям. Установлено, что графен является на сегодняшний день одним из прочнейших и легчайших материалов и входит в состав многих композитов [1...5]. В том числе показано, что графеновые пластины макроразмеров могут служить основой для создания сверхпрочных материалов, перспективных в аэрокосмической отрасли [6].

Для успешного применения графена в качестве многофункционального сверхпрочного материала необходимо прогнозировать существование и распространение локализованных волн, возникающих в области краев тонких пластин при взаимодействии с жидкостью, газом, а также в условиях открытого космоса [6]. К таким волнам, в частности, относятся поверхностная волна Рэлея [7] и краевая изгибная волна Коненкова [8]. Исследования свойств и особенностей краевой волны Коненкова получили распространение сравнительно недавно. В настоящее время установлено, что краевые волны возникают в телах различной конфигурации и формы: в однородных и слоистых пластинах [9, 10], в пластинах с трещинами [11...13], на стыке двух пластин [14], в полубесконечных тонких цилиндрических оболочках [15...18]. Обзор более общего, чем краевые волны в тонких пластинах, феномена краевого резонанса в телах различной формы дан в работе [19]. Опасность краевой изгибной волны заключается в ее дисперсионности и локализованности, которые обусловливают накопление энергии волны в зоне торца пластины [20] и, как следствие, возможности разрушения в этой области. Известно, что краевая волна чувствительна к толщине пластины [21]. В связи с этим необходимо разработать математическую модель краевой волны, возникающей в графене.

Разработка явной модели распространения краевой волны в графене требует построения графеновой модели в рамках теории сплошной среды. Для монослоя графена это невозможно, поэтому нами будет рассматриваться многослойный графен. Известно, что в ряде случаев он может моделироваться как изотропная пластина или мембрана [22]. Так, например, экспериментально установлено, что графен из 13...15 слоев уже ведет себя как тонкая пластина и не деформируется на гофрированной подложке [23].

Цель данной работы заключается в разработке методики построения явных моделей распространения изгибных волн в тонких упругих пластинах для моделирования деформаций многослойных графеновых наноструктур. При разработке методики используется классическая теория Кирхгофа изгиба тонких пластин и два вида краевого нагружения: изгибающий момент и перерезывающая сила.

Модель многослойного графена

В данной работе исследуется многослойный графен, состоящий из 15 и более слоев, проявляющий свойства сплошной среды при прогибах [23]. При этом из-за малости толщины такого графена по сравнению с линейными размерами графеновую многослойную систему можно рассматривать как тонкую однородную изотропную линейно-эластичную полубесконечную пластину.

Как известно, существует несколько топологических моделей многослойного графена, различающихся позиционированием монослоев графена относительно друг друга [24]. Тип ААА (простая гексагональная структура) характеризуется расположением гексагонов строго друг над другом так, что соответствующие ребра гексагонов всех слоев лежат в одной плоскости, перпендикулярной слоям графена. Другой вид упаковки многослойного графена обозначается как АВА. Для него характерно смещение гексагонов разных слоев друг относительно друга, приводящее к тому, что в одной плоскости лежат соответствующие ребра гексагонов, принадлежащих слоям, чередующимся через один. Третий тип многослойного графена — ромбоэдрический, обозначаемый как АВС. Слои при таком виде упаковки отличаются наличием перпендикулярной





плоскости, которой принадлежат ребра гексагонов слоев, чередующихся с шагом два. Кроме топологии позиционирования гексагонов многослойные графеновые системы отличаются межплоскостным расстоянием, которое колеблется в пределах 0,335...0,340 нм.

В данной работе многослойный графен моделируется типом атомной решетки ААА. Расстояние между слоями $2r_0$ принимается равным $2r_0 = 0,340$ нм (r_0 — Ван-дер-Ваальсов радиус атома углерода, равный 0,17 нм). Модель фрагмента исследуемого многослойного графена представлена на рис. 1. Цифрами на рисунке отмечены соответствующие ребра гексагонов, лежащих в одной плоскости.

Топологическая модель ААА многослойного графена отличается максимально возможным для графита межслойным расстоянием 0,34 нм, следовательно, основную роль в распространении изгибных волн будет играть монослой графена. В связи с этим плотность графена принимается равной $\rho = 2,937 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Эта величина рассчитана как отношение массы атома углерода к объему атома, радиус которого равен Ван-дер-Ваальсовому значению r_0 .

Теоретические основы методики построения явных моделей

Рассмотрим тонкую полубесконечную упругую пластину из изотропного материала, занимающую в декартовых координатах (*x*, *y*, *z*) область $-\infty < x < \infty$, $0 \le y < \infty$ и $-h \le z \le h$, как показано на рис. 2. Толщина пластины 2h рассчитывается по формуле

$$2h = 2(n-1)r_0 + 2r_0,$$

где *n* — число слоев многослойного графена. В рамках классической теории Кирхгофа [25] уравнение движения для вертикального прогиба пластины записывается в виде

$$\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} + \frac{2h\rho}{D} \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0, \qquad (1)$$

где w — искомый прогиб пластины; t — временная координата; ρ — плотность графена, $D = 2Eh^3/3(1 - v^2)$ — изгибная жесткость. Здесь ве-



личина модуля Юнга графена E = 1,1 ТРа [5], а коэффициент Пуассона v = 0,33 [26].

Рассмотрим случай, когда свободный край графеновой пластины не загружен внешними силами. Тогда граничные условия при y = 0 записываются следующей системой:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + v \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0;$$

$$\frac{\partial^3 w}{\partial y^3} + (2 - v) \frac{\partial^3 w}{\partial y \partial x^2} = 0.$$
(2)

Решение задачи будем искать в виде $w = W(x, y)e^{-i\omega t}$, где ω — некоторая частота собственных гармонических колебаний пластины. Тогда задачу можно решать для амплитудных значений прогиба и отделить временную переменную. Перепишем задачу (1), (2) в параметрах

$$\xi = \frac{x}{h}, \ \eta = \frac{y}{h}, \ W^* = \frac{W}{h}$$
(3)

и применим интегральное преобразование Фурье $(\xi \to ip, \text{ где } p - \text{параметр преобразования Фурье, } W^* \to \hat{W}$). Интегральное преобразование Фурье будет использоваться в дальнейшем при решении задач с неоднородными граничными условиями. В данном случае оно применяется ради сохранения общности постановки краевой задачи для образов. Стоит также отметить, что символом «^» в данной работе мы обозначаем образы функций, подвергшихся интегральному преобразованию Фурье.

Уравнение движения (1) для образов примет вид

$$\frac{d^4\hat{W}}{f\eta^4} - 2p^2\frac{d^2\hat{W}}{d\eta^2} + \left(p^4 - \lambda_0^2\right)\hat{W} = 0, \qquad (4)$$

где $\lambda_0^2 = 3\rho h^2 \omega^2 (1 - v^2)/E$ — безразмерный частотный параметр. Граничные условия (2) запишутся в виде ($\eta = 0$)

$$\frac{d^2\hat{W}}{d\eta^2} - vp\hat{W} = 0;$$

$$\frac{d^3\hat{W}}{d\eta^3} - (2 - v)p^2\hat{W} = 0.$$
(5)

Решение данной задачи находится в форме

$$\hat{W} = A \mathbf{e}^{-\sqrt{p^2 - \lambda_0}\eta} + B \mathbf{e}^{-\sqrt{p^2 + \lambda_0}\eta}, \qquad (6)$$

где A и B — константы, подлежащие определению. Они находятся из граничных условий (5), которые при подстановке в них (6) могут быть представлены в виде однородной системы линейных уравнений относительно неизвестных *A* и *B*. Очевидно, что однородная система линейных уравнений имеет ненулевые решения лишь в случае, когда ее определитель равен нулю. Таким образом, мы можем получить условие существования ненулевых решений полученной системы уравнений, а именно классическое уравнение для скорости волны Коненкова в виде

$$\frac{\left((2-\nu)p^{2}-\lambda_{0}\right)^{2}\sqrt{p^{2}+\lambda_{0}}}{\left((2-\nu)p^{2}+\lambda_{0}\right)^{2}\sqrt{p^{2}-\lambda_{0}}} = 1.$$
 (7)

Скорость волны Коненкова находится как действительное решение уравнения (7), имеющее следующую форму:

$$p_k = \frac{\sqrt{\lambda_0}}{c_k},\tag{8}$$

где *c_k* — коэффициент скорости волны Коненкова, определяемый выражением

$$c_k = \left((1 - \nu) \left(3\nu - 1 + 2\sqrt{2\nu^2 - 2\nu + 1} \right) \right)^{1/4}.$$
 (9)

Графически зависимость (9) показана на рис. 3. Интервал для коэффициента Пуассона взят как 0,25 $\leq v \leq 0,35$ [5, 22, 23, 24]. Следует также упомянуть, что уравнение (7) имеет еще один корень, обозначим его c_2 , который имеет чисто комплексные значения, так как $c_2^4 < 0$ для любого значения коэффициента Пуассона. Поэтому в дальнейшем при его упоминании в статье мы всегда будем употреблять обозначение c_2^4 .

Далее рассмотрим случай, когда пластина загружена изгибающим моментом на торце. Уравнение



— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 –

движения сохраняется в виде (1), а граничные условия запишутся:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + v \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = -M_0(x, t);$$

$$\frac{\partial^3 w}{\partial y^3} + (2 - v) \frac{\partial^3 w}{\partial y \partial x^2} = 0.$$
(10)

Будем считать, что приложенный изгибающий момент имеет периодический характер $M_0(x, t) = M_0(x) e^{-i\omega t}$. При использовании безразмерных параметров (3) и применении преобразования Фурье мы получаем точное решение задачи (1)...(10) в терминах интегральных преобразований в виде

$$\hat{W}(\eta, p) = \hat{M}_{0} \frac{p^{2}}{p^{4} - p_{k}^{4}} \times \frac{\left((1 - \nu)p^{2} - \lambda_{0}\right)\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}}e^{-\sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}\eta} - c_{k}^{2}c_{2}^{2}\left(\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}} - \sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}\right) \times}{c_{k}^{2}c_{2}^{2}\left(\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}} - \sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}\right) \times} \rightarrow \frac{-\left((1 - \nu)p^{2} + \lambda_{0}\right)\sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}e^{-\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}}\eta}}{\times \left(p_{k}^{2} - p_{2}^{2}\right)} \times (11)$$

где

$$p_{2}^{4} = \frac{\lambda_{0}^{2}}{c_{2}^{4}}, \ c_{2}^{4} =$$
$$= (1 - \nu) \Big(3\nu - 1 - 2\sqrt{2\nu^{2} - 2\nu + 1} \Big), \qquad (12)$$

$$X(p_k) = (1 - v^2)p_k^4 -$$

- 2(1 - v) $\sqrt{p_k^4 - \lambda_0^2} p_k^2 - \lambda_0^2$, (13)

и \hat{M}_0 — безразмерный образ амплитуды $M_0(x)$ изгибающего момента, приложенного на торце пластины, после преобразования Фурье.

Аналогично задача ставится и решается для случая приложенной перерезывающей силы. Точное решение и модель здесь строятся для угла поворота вокруг оси 0x: $v(x, y, t) = \frac{\partial w(x, y, t)}{\partial y}$. В терминах интегральных преобразований точное решение принимает вид

$$\hat{V}(\eta, p) = \hat{N}_{0} \frac{p^{2}}{p^{4} - p_{k}^{4}} \times \frac{-((1 - \nu)p^{2} + \lambda_{0})\sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}e^{-\sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}\eta} + c_{k}^{2}c_{2}^{2}(\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}} - \sqrt{p^{2} - \lambda_{0}}) \times \frac{+((1 - \nu)p^{2} - \lambda_{0})\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}}e^{-\sqrt{p^{2} + \lambda_{0}}\eta}}{\times (p_{k}^{2} - p_{2}^{2})} X(p_{k}), \quad (14)$$

Методика построения явных моделей распространения краевой волны

Явные модели для описания распространения краевой волны зависят от типа приложенной на торце нагрузки. Поэтому мы будем строить модели для случая приложенного изгибающего момента и для перерезывающей силы отдельно.

Известно, что вклад краевой изгибной волны Коненкова в общий профиль деформаций тонкой пластины связан с вкладом полюсов скорости волны Коненкова в точное решение задачи об изгибе. Используя асимптотическое приближение около полюсов Коненкова, можно построить модель распространения краевой волны в графеновой пластине.

В случае изгибающего момента, приложенного на крае, модель имеет следующий вид.

1. Одномерное параболическое уравнение для описания распространения волны вдоль свободно-го края пластины:

$$c_k^4 \frac{\partial^4 w_e}{\partial x^4} + \frac{3\rho \left(1 - \nu^2\right)}{E n^2 r_0^2} \frac{\partial^2 w_e}{\partial t^2} = Q_e^{(1)} \frac{\partial^2 M_0}{\partial x^2}, \quad (15)$$

где w_e — краевой прогиб пластины, ассоциируемый с краевой изгибной волной Коненкова, а коэффициент в правой части для первого типа приложенной нагрузки $Q_e^{(1)} = \frac{\left((1-v)p^2 - \lambda_0\right)\sqrt{p^2 + \lambda_0} - \left((1-v)p^2 + \lambda_0\right)\sqrt{p^2 - \lambda_0}}{c_k^4 c_2^4 \left(\sqrt{p^2 + \lambda_0} - \sqrt{p^2 - \lambda_0}\right) \left(p_k^4 - p_2^4\right)}.$

2. Двумерное эллиптическое уравнение для затухания волны в глубь пластины

$$\left(1-c_k^4\right)\frac{\partial^4 w_{in}}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 w_{in}}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w_{in}}{\partial y^4} = 0, \quad (16)$$

где w_{in} — прогиб внутренней части пластины, связанный с вкладом волны Коненкова, с граничными условиями (y = 0):

- НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 —

$$w_{in}(x, 0) = w_e(x);$$

$$\frac{\partial^2 w_{in}}{\partial y^2} = -v \frac{\partial^2 w_e}{\partial x^2}.$$
(17)

В случае приложенной на торце перерезывающей силы модель строится для угла поворота вокруг оси 0x и записывается в следующем виде.

1. Одномерное параболическое уравнение для описания распространения волны вдоль свободного края пластины:

$$c_k^4 \frac{\partial^4 v_e}{\partial x^4} + \frac{3\rho(1-v^2)}{En^2 r_0^2} \frac{\partial^2 v_e}{\partial t^2} = Q_e^{(2)} \frac{\partial^2 N_0}{\partial x^2}, \qquad (18)$$

где v_e — краевой поворот пластины, связанный с краевой изгибной волной Коненкова, а коэффициент для второго типа внешнего краевого нагружения $Q_e^{(2)}$ =

$$=\frac{-((1-v)p^{2}+\lambda_{0})\sqrt{p^{2}-\lambda_{0}}+((1-v)p^{2}-\lambda_{0})\sqrt{p^{2}+\lambda_{0}}}{c_{k}^{4}c_{2}^{4}(\sqrt{p^{2}+\lambda_{0}}-\sqrt{p^{2}-\lambda_{0}})(p_{k}^{4}-p_{2}^{4})}.$$

2. Двумерное эллиптическое уравнение для затухания волны в глубь пластины для прогиба *v_{in}*, ассоциируемого с краевой изгибной волной Коненкова:

$$\left(1-c_k^4\right)\frac{\partial^4 v_{in}}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 v_{in}}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 v_{in}}{\partial y^4} = 0, \quad (19)$$

с граничными условиями на торце пластины (у = 0)

$$v_{in}(x, 0) = v_e(x);$$
(20)

 $\frac{\partial^2 v_{in}}{\partial y^2} = -(2 - v) \frac{\partial^2 v_e}{\partial x^2}.$

Сравнение решений, полученных с помощью моделей, с точными решениями задачи

Сравним точное решение задачи и выделенный вклад волны Коненкова. Для этого будем считать, что момент, приложенный к краю пластины, изменяется по закону $M_0(x, t) = M_0 \delta(x) \mathbf{e}^{-i\omega t}$, где $\delta(x) -$ дельта-функция Дирака, а значение безразмерного аналога коэффициента M_0 равно $\hat{M}_0 = \sqrt{2\pi}$. Рассмотрим частотный параметр λ_0 , зависящий также от толщины материала (числа слоев). Для анализа прочностных свойств графеновой пластины в зависимости от числа слоев определим частоту приложенной нагрузки так, чтобы для монослойного графена значение частотного параметра $\lambda_0 = 1$ (для удобства вычислений). Ее значение составит $\omega = 68,62$ ТГц.



гис. 7. Зависимость амплитудных значении изгиоа пластины от коэффициента Пуассона

На рис. 4 представлена зависимость амплитуды прогиба от числа слоев многослойного графена.

Из приведенной зависимости видно, что при увеличении числа слоев, следовательно, при увеличении толщины пластины, ее прочностные свойства улучшаются.

На рис. 5 показано соотношение вклада краевой волны с точным решением задачи при числе слоев, равном 15. Видно, что вне зоны приложения на-грузки модель дает хорошую аппроксимацию.

В случае приложенной перерезывающей силы мы рассмотрим только трехмерные профили углов поворота для выделенного вклада краевой волны и точного решения. Они представлены на рис. 6. Видно, что профиль возмущений, вызванных перерезывающей силой, аналогичен профилю для изгибающего момента.

Заключение и обсуждение

Показана оригинальная методика построения явных моделей распространения краевых волн в тонких пластинах, представляющих собой многослойный графен, содержащий от 15 до 100 слоев. Модели описывают вклад краевой волны в общее поле деформаций. Они основываются на классической теории Кирхгофа и учитывают два вида краевого нагружения. Изучение возникновения и распространения краевых волн в графеновых пластинах необходимо при исследовании механических характеристик пластин, а также для обнаружения дефектов вблизи краев. Кроме того, построение явных моделей значительно упрощает решение задач об изгибе, а также облегчает решение обратной задачи теории упругости, заключающейся в определении механических свойств пластины по снятым показаниям, как например, по скорости распространения волны или по амплитуде колебаний.

С помощью построенных явных моделей получены следующие результаты.

 Установлено, что при увеличении числа слоев графена от 15 до 100 прочностные свойства пластины, а также устойчивость к деформациям улучшаются.







Рис. 5. Соотношение модели и точного решения для прогиба тонкой пластины из графена. Число слоев = 15



Рис. 6. Трехмерные профили прогиба пластины:

а — вклад волны Коненкова; б — полный прогиб графеновой пластины (для 30 слоев)

Проведен анализ зависимости амплитудных значений прогиба пластины от коэффициента Пуассона графена. Теоретические оценки и экспериментальные исследования дают различные значения для коэффициента Пуассона, поэтому нами проведено исследование в широком диапазоне от 0,1 до 0,35. На рис. 7 демонстрируется значительный рост амплитудных величин прогиба пластины, ассоциируемого с краевой волной, при увеличении коэффициента Пуассона. Таким образом, в случае применения графена в качестве основы для создания устройств, а также при использовании его в качестве многофункционального сверхпрочного материала необходимо знать точное значение коэффициента Пуассона, чтобы правильно прогнозировать амплитуду прогиба.

Список литературы

1. **Griffith A. A.** The phenomena of rupture and flow in solids // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A. 1921. Vol. 221, P. 163–198.

2. **Cowie J. M. G.** Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials // Blackie Academic, N. Y., 1991.

3. Geim A. K. Graphene: status and prospects // Science. 2009. Vol. 324. P. 5934.

4. Jiang J.-W., Wang J.-S., and B. Li. Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study // Physical Review Series B., 2009. Vol. 80. P. 113405.

5. Lee C., Wei X., Kysar J. W. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene // Science. 2008. Vol. 321. P. 385.

6. Abrahams I. D. and Norris A. N. On the existence of flexural edge waves on submerged elastic plates // Proc. R. Soc. Lond. Series A. 2000. Vol. 456. P. 1559–1582.

7. Lord Rayleigh. On waves propagated along the plane surface of an elastic solid // Proc. of the London Mathematical Society. 1885. Vol. 17. N 253, P. 4–11.

8. Konenkov Yu. K. A Rayleigh-type exural wave // Soviet Physics — Acoustics. 1960. N 6. P. 122–123.

9. Zakharov D. D. Konenkov's waves in anisotropic layered plates // Acoustical Physics. 2002. Vol. 48. P. 171–175.

10. **Zakharov D. D.** Analysis of the acoustical edge flexural mode in a plate using refined asymptotics // Journal of the Acoustical Society of America. 2004. Vol. 116. N 2. P. 872–878.

11. Norris A. N. and Wang Z. Bending wave diffraction from strips and cracks on thin plates // The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics. 1994. Vol. 47. P. 607–627.

12. **Thompson I. and Abrahams I. D.** Diffraction of flexural waves by cracks in orthotropic thin elastic plates. I Formal solution // Proc. of the Royal Society of London. Series A. 2005. Vol. 461. P. 3413–3436.

13. **Thompson I. and Abrahams I. D.** Diffraction of flexural waves by cracks in orthotropic thin elastic plates. II Far field analysis // Proc. of the Royal Society of London. Series A. 2007. Vol. 463. P. 1615–1638.

14. **Zilbergleit A. S. and Suslova A. B.** Contact flexural waves in thin plates // Soviet Physics — Acoustics. 1983. Vol. 29. P. 108—111.

15. **Gulgazaryan G. R., Gulgazaryan L. G., and Saakyan R. D.** The vibrations of a thin elastic orthotropic cylindrical shell with free and hinged edges // Journal of Applied Mathematics and Mechanics. 2008. Vol. 72. P. 312–322.

16. **Kaplunov J. D. and Wilde M. V.** Edge and interfacial vibrations in elastic shells of revolution // Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP). 2000. Vol. 51. P. 530–549.

17. **Kaplunov J. D. and Wilde M. V.** Free interfacial vibrations in cylindrical shells // Journal of the Acoustical Society of America. 2002. Vol. 111. P. 2692–2704.

18. **Fu Y. B. and Kaplunov J.** Analysis of localised edge vibrations of cylindrical shells using the Stroh formalism // Mathematics and Mechanics of Solids, 2011. URL: http://mms.sagepub.com/content/early/2011/06/30/108128651 1412442.abstract.

19. Вильде М. В., Каплунов Ю. Д., Коссович Л. Ю. Краевые и интерфейсные резонансные явления в упругих телах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 280 с.

20. **Musylev S. F.** Edge Waves under Ice Cover at a Straight Coast with a Sloping Beach // Oceanology. 2006. Vol. 46. N 4. P. 465–471.

21. Lawrie J. B. and Kaplunov J. D. Edge waves and resonance on elastic structures: An overview // Journal of Mathematics and Mechanics of Solids. 2011. URL: http://mms.sagepub.com/ content/early/2011/07/09/1081286511412281.abstract.

22. Neek-Amal M. and Peeters F. M. Linear reduction of stiffness and vibration frequencies in defected circular monolayer graphene // Physical Review, Series B. 2010. Vol. 81. P. 235437.

23. Scharfenberg S., Rocklin D. Z., Chialvo C. et al. Probing the mechanical properties of graphene using a corrugated elastic substrate // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 091908.

24. Adam H., Palser R. Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 4459–4464.

25. **Timoshenko S. and Woinowsky-Krieger S.** Theory of Plates and Shells // A McGraw-Hill Classic Textbook Reissue. McGraw-Hill Book Company, 1987.

26. Frank O., Tsoukleri G., Parthenios J. et al. Compression Behavior of Single-layer Graphene // ACS nano. 2010. Vol. 4. Issue 6. P. 3131–3138.

Материаловедческие и технологические основы МНСТ

УДК 544.463:546.28

- **А. А. Ковалевский**¹, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., **В. В. Цыбульский**², зав. лаб.,
- Л. А. Власукова³, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб.,

А. С. Строгова¹, мл. науч. сотр., **А. Р. Лученок**⁴, вед. науч. сотр., **А. А. Шевченок**⁴, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ¹ Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г. Минск, Беларусь, е-mail: a_kovalevsky@mail.ru

НТЦ «Белмикроанализ», ф-ла

«Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», г. Минск, Беларусь

НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Савченко, БГУ, г. Минск, Беларусь ГНУ «Институт порошковой металлургии», г. Минск, Беларусь

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИСИЛИЦИД ТИТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА. ЧАСТЬ 1

Поступила в редакцию 29.11.2011

Исследованы условия синтеза, состав и структура полупроводникового дисилицида титана, полученного комбинированием механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Установлено, что использование наноразмерных порошков титана с кремнием при получении дисилицида титана в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в среде аргона при соотношении масс Ti/Si = 0,86 и в присутствии малых по массе добавок (0,001...0,005) серы, позволяет синтезировать наноструктурированный дисилицид титана с дисперсностью частиц 10....30 нм. Это дает все основания использовать его в качестве катализатора при разложении воды в видимой области света.

Ключевые слова: механическая активация, измельчение, дисилицид титана, наноразмерные порошки кремния и титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Введение

Несмотря на все преимущества водорода в качестве синтетического топлива принципиальным остается вопрос об источнике энергии для получения водорода из воды. В основном в качестве альтернативного источника рассматривается солнечная энергия, которая является одним из наиболее экологически чистых источников энергии.

Энергетика, основанная на использовании солнечного излучения в качестве первичного источника энергии, способна обеспечить энергетические потребности человечества, поскольку резервы солнечной энергии значительно превышают не только современные, но и будущие энергетические потребности человечества [1].

В связи с большими резервами и экологической чистотой в последние годы все более популярной становится концепция солнечно-водородной энергетики. Она основана на преобразовании солнечной энергии в химическую в результате разложения воды и сочетает в себе все достоинства водорода в качестве топлива и солнечной энергии в качестве первичного источника.

Эффективное фотохимическое разложение воды солнечным светом возможно только на основе фотокаталитических процессов [2]. Фотокатализ это явление индуцирования химических превращений при действии света на системы, содержащие химические соединения — компоненты реакции, и вещества, называемые фотокатализаторами. Они инициируют при поглощении света химические превращения компонентов реакции, многократно вступая с ними в химические взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

В настоящее время разрабатываются два типа искусственных фотокаталитических систем: полупроводниковая и молекулярная [3, 4]. В первом случае в качестве фотокатализаторов используют полупроводниковые материалы на основе оксидов и дисилицидов титана [2, 3]. Основная проблема для практического применения таких систем предотвращение фотокоррозии полупроводников и повышение стабильности систем во времени. По мнению некоторых специалистов, одним из наиболее перспективных искусственных фотокатализаторов является дисилицид титана с полупроводниковыми свойствами [2-5]. Препятствием к практическому использованию дисилицида титана в качестве искусственного фотокатализатора являются проблемы технологии его получения. В принципе способы получения дисилицида титана (TiSi₂) и их влияние на физико-химические свойства описаны в литературе [6, 7]. Однако остаются невыясненными возможности использования порошковых технологий в синтезе дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами и их влияние на состав и структуру композита.

Цель нашей работы — исследование состава и структуры дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами, полученного в результате механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методика эксперимента

Для получения наноструктурированного полупроводникового дисилицида титана (TiSi₂) использовали наноразмерные порошки кремния, серы и титана фирмы «Acros Organics» чистотой 99,5 с размером частиц 20...70 нм.

Механическую активацию исходных компонентов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

Для выбора оптимального состава наноразмерные порошки титана, кремния и серы перемешивали в широком наборе соотношений их масс в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с² при использовании как стальных, так и алундовых шаров диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров к массе порошков составляло 100:1.

Горение составов xTi + ySi довольно хорошо изучено экспериментально [8—10]. В указанных работах показано, что концентрационные пределы горения зависят от размера частиц реагентов, мы больше внимание акцентировали на исследовании состава, структуры, удельного электрического сопротивления и ширины запрещенной энергетической зоны композита, полученного в результате механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC).

При СВС образцы после механической активации помещали на воздухе на нагретую до 800...1000 °С металлическую платформу, а в случае газовой среды — в кварцевую реакционную камеру на графитовый (МПГ-8) пьедестал-держатель. Камеру прокачивали чистым аргоном и в процессе синтеза поддерживали его давление порядка 1 кПа. Акцент ставился, главным образом, на втором варианте СВС. Поджиг порошковой смеси инициировался нагретой вольфрамовой спиралью, что обеспечивало стабильные условия зажигания для различных составов. Образцы порошков выбранного состава помещали горизонтально вдоль реактора на графитовом пьедестале. Для контроля температуры и записи термограмм использовали платино-платино-рениевые термопары диаметром 100 мкм, характеризуемые постоянной времени 0,05 с.

Состав остаточных продуктов горения определяли с помощью масс-спектрометра ИПДО-2.

Фазовый состав $TiSi_2$ определяли рентгеновским анализом на установке ДРОН-4 в CuK_{α} -излучении. Геометрические размеры частиц и их количественное распределение по размерам оценивали по фотографиям со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). С его помощью и с помощью электронографа ЭМР-102 и атомного силового микроскопа *Ntegra Prima* исследовали структурно-морфологические характеристики наноструктурированного твердого раствора TiSi₂.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что выбранный состав 0,86 Ті + Si без серы как окислителя и прошедший механоактивацию в течение $\tau_{a\kappa} = 12$ мин обеспечивает реализацию устойчивых режимов самораспростаняющегося высокотемпературного синтеза (CBC), начиная со значения инициирующей температуры $T_{uH} = 1000$ °C (рис. 1, кривая *I*). При инициирующих температурах меньше 1000 °C режимы синтеза неустойчивы. Для реакционных смесей, активируемых также в течение 12 мин, но содержащих 0,005 масс. частей серы, температура инициирования устойчивого режима синтеза снижается до 800 °C (рис. 1, кривая *2*).

Установлено, что существенное влияние на значение инициирующей температуры оказывает соотношение массы титана к массе кремния. Увеличение соотношения массы титана к массе кремния Ti/Si = 1, приводит к повышению инициирующей температуры до 1150 °C (рис. 1, кривая *3*), а уменьшение его до 0,5 к очень незначительному сниже-



Рис. 1. Термограммы саморазогрева смесей в координатах время нагрева ($\tau_{\text{наг}}$ с), температура инициирования ($T_{\text{ин}}$ °C) прошедших механоактивацию $\tau_{\text{ак}} = 12$ мин при объемном воспламенении: 1 - 0.86 Ti + Si, $T_{\text{ин}} = 1000$ °C; 2 - 0.86 Ti + Si = 0.005 S, $T_{\text{ин}} =$ = 800 °C; 3 - Ti + Si, $T_{\text{ин}} = 1150$ °C; 4 - 0.5Ti + Si, $T_{\text{ин}} =$ = 980 °C; 5 - 0.86 Ti + Si, $T_{\text{ин}} = 600$ °C

нию до 980 °С (кривая 4). По данным рентгеновского и масс-спектрометрического анализа продукты синтеза состоят из TiSi_2 с включениями TiSi и Ti_5Si_3 , в зависимости от соотношения Ti/Si и серы (рис. 2). При меньших инициирующих температуррах самораспространяющийся высокотемпературный синтез не происходит. В качестве примера на рис. 1 приведена термограмма, полученная при температуре 600 °С (кривая 5). В этом случае на рентгенограммах и масс-спектрограммах продуктов присутствуют только линии исходных реагентов (рис. 2, спектры 4).

На рис. 2 2 Θ — угол падения и отражения рентгеновского луча; m/e — массовое число; I — интенсивность спектров отражения рентгеновского луча от плоскости кристалла; $I_{\rm M}$ — интенсивность спектров масс.

Агломерация TiSi₂ (рис. 3), по-видимому, происходит в результате небольшого саморазогрева порошковой смеси, обусловленного тепловыделением вследствие трения частиц и шаров, образованием дефектов и имеющих место внутренних напряжений, образующихся в результате интенсивной пластической деформации титана и кремния в процессе механоактивации [11]. Об этом свиде-





НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012

тельствует сужение линий этих элементов на рентенограммах (см. рис. 2).

Хорошо известно, что основная сложность, возникающая при реализации СВС в традиционных порошковых смесях в случае составов на основе титана, обусловлена высокой температурой инициирования экзотермического взаимодействия реагентов, равной температуре плавления титана (1660 °C) [12].

Полученные экспериментальные данные показывают, что в механически активированных образцах исследованных составов температура инициирования теплового взрыва снижается с введением в основной состав серы как окислителя и с уменьшением исходного размера частиц порошков титана и кремния до 30...70 нм. Длительность воздействия механической активации, температура воспламенения и скорость нагрева образца определяют тепловой взрыв порошков. Низкие значения $T_{\rm ин}$ однозначно свидетельствуют о твердофазном факторе взаимодействия в момент воспламенения. В дальнейшем температура в образце повышается до соответствующих значений $T_{\rm max}$, происходит плавление кремния ($T_{\rm пл} = 1410$ °C), и, следовательно, взаимодействие реагентов продолжается уже с участием жидкой фазы. В результате образу-

ются полинанокристаллы твердого раствора дисилицида титана (рис. 4).

На рис. 5 (кривые 1, 2) представлена зависимость максимальной температуры синтеза $T_{\rm max}$ и времени разогрева $\tau_{\rm pa3}$ (отсчитываемого от начала процесса до достижения максимальных температур) от инициирующей температуры $T_{\rm ин}$ для образцов, содержащих 0,005 масс. единиц серы и активированных в течение 12 мин.

Рисунок иллюстрирует области тепловой устойчивости режимов объемного воспламенения. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее оптимален диапазон $T_{\rm uH} =$ = 900...1000 °C, поскольку дальнейшее увеличение инициирующей температуры не приведет к существенному изменению фазового состава и микроструктуры продуктов (рис. 2—4, 6, 7). Меньшее значение $T_{\rm uH}$ приближает систему к критической границе.

Учитывая важность продолжительности механоактивации для процесса CBC, исследовалось ее влияние на зависимость параметров процесса. Для этих целей использовались образцы порошков титана, кремния и серы, выбранных в соотношении по массе Ti/Si/S = 0,86/1/0,005. Синтез прово-



Рис. 3. Структура твердого раствора дисилицида титана с содержанием серы в количестве 0,005 массовых частей (*a*) и без серы (*б*)



Рис. 4. Электронограммы твердого раствора дисилицида титана: содержание серы в TiSi₂ 0,001 (*a*) и 0,005 (*б*) массовых частей



Рис. 5. Зависимость максимальной температуры (T_{max}) СВС (I) и времени разогрева смеси (τ_{pa3} , с) (2) от инициирующей температуры ($T_{ин}$, °С) (кривые I, 2) (длительность процесса активации 12 мин, содержание серы в смеси 0,005 массовых частей) и от массового содержания серы C_s (кривые 3, 4)

дился при температуре инициирования $T_{\rm uh} = 1000$ °C.

По данным рентгеновского анализа увеличение продолжительности предварительной механоактивации реакционной смеси данного состава от 0 до 12 мин приводит к значительному уширению и снижению высоты пиков кремния и титана (см. рис. 2, 6).

Хорошо известно, что в предварительно активированных образцах этот эффект обусловлен диспергированием реагентов до нанометровых размеров и созданием высокой концентрации неравновесных дефектов и внутренних напряжений [5, 7, 13].

С помощью растровой электронной микроскопии проведено изучение динамики изменения морфологии и микроструктуры об-



Рис. 6. Изменение фазового состава продуктов СВС в системе 0,86 Ti + Si — 0,005 S от инициирующей температуры (*a*) и от длительности механоактивации (δ):

1 — без активации; 2 — с активацией 6 мин; 3 — с активацией 9 мин; 4 — с активацией 12 мин (2Θ — угол падения и отражения рентгеновского луча от плоскости кристалла) разцов при различном времени активации и различном соотношении Ti/Si. Установлено, что в образцах состава 0,86 Ti — Si — 0,005 S образование композитов начинается уже при длительности процесса механической активации 3 мин. При дальнейшем увеличении времени активации первоначально округлые и неплотные агломераты частиц исходных компонентов превращаются в плотные



Рис. 7. Микроструктура продуктов СВС в системе 0,86Ti + Si - 0,005 S при значениях инициирующей температуры, °C: 800 (*a*), 900 (*б*), 1000 (*b*) и 1100 (*c*)

механокомпозиты, многие из которых имеют хорошо выраженную пластинчатую форму (рис. 8). По размерам эти частицы не очень однородны при всех временах активации. В частности, поперечные размеры механокомпозитов $TiSi_2$ после активации в течение 12 мин составляют 8...30 нм. Установлено, что при увеличении продолжительности механоактивации от 3 до 12 мин максимальная темпе-

ратура самораспространяющегося высокотемпературного синтеза практически не меняется и составляет $T_{\rm max} = 1850 \pm 50$ °C. По данным рентгенофазового анализа и масс-спектроскопии продукты СВС исследуемого состава при всех значениях времени механоактивации состоят только из TiSi₂ с включениями TiSi (рис. 9). По данным растровой электронной микроскопии эти продукты представляют собой нанопористый, хорошо проплавленный нанокомпозит с отдельными включениями нанообъектов серы (см. рис. 5, вставка).

На микрофотографиях полученного скола этих продуктов видно, что они состоят из довольно хорошо ограниченных частиц (зерен) дисилицида титана, по границам которых очевидно наличие включений серы (см. рис. 5, вставка). При увеличении времени предварительной механоактивации реакционной смеси от 3 до 12 мин наблюдается небольшое сни-





Рис. 8. Фрагменты микрорельефа образовавшихся композитов в составе 0,86 Ti — Si — 0,005 S при различной длительности механической активации: a - 3 мин; b - 6 мин; b - 9 мин и c - 12 мин

Рис. 9. Рентгенограммы (*a*) и масс-спектрограммы (δ) продуктов СВС в системе 0,86 Ti — Si — 0,005 S, прошедшей механическую активацию в течение 12 мин



жение размера частиц (зерна) дисилицида титана в продуктах теплового взрыва с 30...100 до 8...30 нм.

Для более полной информации изучены закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при различном содержании серы как окислителя в смеси 0,86 Ti — Si.

Сера вводилась в состав порошковой смеси титана с кремнием в количествах от 0,001 до 0,005 массовых частей по отношению к массе титана с кремнием. Продолжительность механоактивации образцов порошковой смеси при температуре инициирования 900 °С составляло $\tau_{ak} = 12$ мин.

Полученные результаты приведены на рис. 5 (кривые 3, 4). Как следует из этого рисунка, время индукции в исследованных образцах практически не зависит от содержания серы в реакционной смеси.

По данным электронной микроскопии (рис. 10) при увеличении содержания серы в реакционной смеси от 0,001 до 0,005 массовых частей наблюдается уменьшение доли крупной фракции механокомпозитов дисилицида титана. Минимальные размеры этих частиц уменьшаются с 30...100 нм до 10...30 нм. Количество крупных частиц размером порядка микрометра практически сводится к нулю.

По данным рентгеновского анализа и масс-спектроскопии при изменении содержания серы в реакционной смеси от 0 до 0,005 масс. частей, по отношению к титану и кремнию, продукты CBC состоят только из TiSi₂ с включениями TiSi. Их рентгенограммы отличаются лишь соотношением интенсивностей их линий. Продукты CBC-синтеза представляют собой нанопористый, хорошо проплавленный нанокомпозит.

Размер частиц в твердом растворе TiSi₂ с содержанием серы 0,005 масс. частей составляет 8...30 нм. При содержании серы 0,001 масс. частей в исходной смеси на рентгенограммах продуктов реакции присутствуют линии TiSi (силицида титана) и небольшие по интенсивности линии непрореагировавшего титана. По внешнему виду продукты состоят из совершенно непроплавленного (неспеченного) порошка. При электронно-микроскопическом исследовании установлено, что по морфологии и размеру частиц этот продукт практически не отличается от исходных порошков, прошедших механоактивацию.

Из рис. 5 следует, что тепловыделение и соответствующее значение максимальной температура СВС при содержания серы 0,001 масс. частей, обусловлено только частичным образованием дисилицида титана в реакции между кремнием и титаном.

Так как температура плавления кремния 1410 °С, из приведенных данных следует, что для получения продуктов CBC, состоящих только из TiSi₂, необходимо наличие расплава кремния и окислителя, которым является сера.

Заключение

Предварительная механическая активация реакционных смесей исследованных составов приводит к снижению температуры инициирования реакции СВС. Благодаря этому становится возможным реализовать СВС в доступных нагревательных установках.

Обнаружено аномальное снижение температуры инициирования СВС в механически активированном составе 0,86 Ti — Si — 0,005 S.

Определены режимы предварительной механической активации реакционной смеси 0,86 Ti — 1 Si — 0,005 S массовых частей для осуществления CBC, обеспечивающие твердофазный синтез монофазного интерметаллида TiSi₂.

Для получения продуктов CBC, состоящих только из TiSi₂, необходимо наличие расплава кремния и окислителя, которым является сера.

Список литературы

1. Климов В. В. Фотосинтез и биосфера // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 8. С. 6—13.

2. Ritterskamp P., Kuklya A., Wüstkamp M. et al. A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting

under Solar Radiation — Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen // Angewandte Chemie Int. Ed. 2007. V. 46 (41). P. 7770–7774.

3. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Борисевич В. М. и др. Распад воды на смесях микро- и нанодисперсных порошков кремния и титана // V Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 16—18 ноября. 2009. С. 23—24.

4. Огарев В. А., Рудой В. М., Дементьева О. В. Источники получения водорода и фотокатализ воды на диоксиде титана // Материаловедение. 2008. N 5. C. 47—55.

тана // Материаловедение. 2008. N 5. C. 47–55. 5. Lin Y., Zhou Sa, Xiaohua Liu et al. TiO₂/TiSi₂ Hetero Structures for High-Efficiency Photoelectrochemical H₂O Splitting // J. American Chemical Soc. 2009. V. 131, N 8. P. 2772–2773.

6. Мьюрарка М. Силицид для СБИС. М.: Мир. 1986. 176 с. 7. Ковалевский А. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В.

7. Ковалевский А. А., Строгова А. С., цыбульский Б. Б. и др. Наноструктурированный твердый раствор TiSi₂ как фотокатализатор разложения воды // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 6–30.

8. Рогачев А. С., Барас Ф., Рогачев С. А. Режимы безгазового горения и микроструктура фронта (на примере системы Ti—Si) // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 4. С. 147—155. 9. Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П. и др. Некоторые закономерности горения смесей и переходных металлов с кремнием и синтез силицидов // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 3. С. 49—55.

10. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 1. С. 43—49.

11. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др. Твердофазный режим горения в механических активируемых СВС-системах. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 30, № 1. С. 60—68.

12. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Афанасьев А. В. и др. Критические режимы реализации объемного воспламенения механически активированных смесей Ti—C—Ni // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46, № 1. С. 36—42.

13. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б.** и др. Твердотельный режим горения в механически активированных CBC-системах. І. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–59.

УДК 539.217.5:546.28

П. Лу, аспирант,

В. А. Иванец, магистр,

Т. В. Семенистая, канд. хим. наук, доц.,

Н. К. Плуготаренко, доц.,

Технологический институт Южного федерального университета, г. Таганрог, e-mail: semenistaya@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК СЕРЕБРОСОДЕРЖАШЕГО ПАН НА ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРИИ САМООРГАНИЗАЦИИ, ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Поступила в редакцию 21.12.2011

Рассмотрены образцы электропроводящих пленок серебросодержащего полиакрилонитрила (ПАН). Установлена корреляция электрофизических, газочувствительных свойств и морфологии поверхности пленок серебросодержащего ПАН с технологическими параметрами процесса формирования полимера методом нанесения пленкообразующего раствора на подложку и массовым содержанием серебра в образцах.

Ключевые слова: функциональные электропроводящие органические полимеры, металл-полимерные органические композиты, газочувствительные материалы, самоорганизация, теория информации, атомно-силовая микроскопия Металлсодержащие органические полимерные материалы благодаря своим уникальным свойствам являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в устройствах и приборах электронной техники. Металлполимерные органические композиты являются неупорядоченными полупроводниковыми материалами, которые находят применение в качестве газочувствительного слоя сенсоров газов, чувствительность и избирательность которого зависит от множества факторов: площади и рельефа поверхности, химической структуры, состава, толщины газочувствительного слоя и др.

Нанокомпозитные пленки серебросодержащего полиакрилонитрила (ПАН), представляющие собой органическую матрицу, структура и свойства которой изменяются при воздействии различных температур, и диспергированными в ней частицами модифицирующей добавки, являются перспективным материалом для микроэлектроники. Морфология и свойства пленок серебросодержащего ПАН зависят от технологических параметров формирования материала, структура которого во многом определяет его свойства [1]. Для оптимизации газочувствительных характеристик пленок серебросодержащего ПАН необходимо изучение взаимосвязи технологических параметров формирования газочувствительного материала и его свойств.

Пленки серебросодержащего ПАН получают методом некогерентного ИК-излучения из пленкообразующих растворов, при этом наблюдается переход от жидкого состояния вещества к твердотельному — этот этап является процессом самоорганизации материала. Структура неупорядоченного материала формируется в сильнонеравновесных условиях, вещество при отвердевании изменяет свои свойства во времени и неоднородно распределяется в пространстве, и таким образом в неупорядоченной среде возникает пространственно-временная система, т. е. упорядоченная структура [2].

В результате самоорганизации в системе возникают новые коллективные свойства, которыми изначально не обладают ее элементы. Эти свойства проявляются в виде корреляций, создавая и поддерживая воспроизводимые взаимоотношения между удаленными частями системы [3].

анализа процессов самоорганизации Для в структуре неупорядоченных материалов применяют методы нелинейной динамики и теории информации: исследование структуры поверхности материалов различной структурной организации и выявление дальнодействующих корреляций в этих структурах [4—8]. Исследовать динамику системы можно, измеряя любую из динамических переменных в одной точке через равные промежутки времени. При этом определяются вид и размерность аттрактора, число степеней свободы, корреляционная и фрактальная размерности поверхности, показатели Ляпунова, средняя взаимная информация и другие параметры динамики. Эти методы, первоначально разработанные для исследования поведения систем, изменяющих свое состояние во времени, адаптированы для изучения пространственно-распределенных систем, какими, например, являются поверхности материалов.

Для исследования взаимосвязи морфологии поверхности материала с газочувствительными характеристиками пленок ПАН использовали математические методы: основной метод анализа нелинейных самоорганизующихся систем — метод вложения Ф. Такенса; теорию информации, которая приводит к нелинейным представлениям о зависимости между различными частями системы. Используемые математические методы направлены на выявление дальнодействующих корреляций, возникновение которых и есть главный признак наличия самоорганизации в процессе синтеза материала [7].

Методика эксперимента. Газочувствительный материал представляет собой пленку нанокомпозитного материала [9], который состоит из ПАН и модифицирующей добавки (Аg в количестве 0,02...1,0 масс. %), сформированную на диэлектрической подложке. Пленкообразующие растворы наносили на подложки методом полива и центрифугированием, которые предварительно обезжиривали кипячением в изопропиловом спирте в течение 10 мин.

В качестве подложки был выбран поликор (коэффициент теплопроводности 32 В/(м \cdot °C), предел прочности 320...450 МПа, удельное сопротивление 10^{12} Ом \cdot м, диэлектрическая проницаемость 10,5), так как он проявляет особо высокую нагревостойкость и сохраняет электрические характеристики до температуры 400 °C, механические — до 1600 °C. Благодаря высокой плотности (3,97 г/см³), практически равной плотности Al_2O_3 , можно обеспечить высокую чистоту обработки поверхности.

Полученные образцы выдерживали в термошкафу при температурах 90 и 160 °С в течение 3 и 30 мин.

Для получения материала использован метод некогерентного ИК-излучения: проводили ИК-отжиг образцов в двухстадийном режиме с применением неглубокого вакуума ($8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) [10]. В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область 0,8...1,2 мкм. Лампы мощностью 1000 Вт каждая установили снаружи кварцевого реактора по продольному периметру. Образец в графитовой кассете закрепляли на специальных кварцевых держателях внутри реактора. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева пленки, измеряемой с помощью термопары хромель—копель, помещенной непосредственно под образцом. Точность регулировки температуры составляла 0,5 °С.

Интенсивность первого ИК-отжига соответствовала температуре 150, 200 и 300 °С, а интенсивность второго ИК-отжига — 300, 400 и 515 °С. Время воздействия ИК-излучения на первом этапе ИКотжига составило 3...20 мин, а на втором этапе — 2...5 мин.

Измерения толщины полученных пленок проводили на микроинтерферометре Линника МИИ-4 в белом свете. Использовали объектив с апертурой 0,65. Погрешность измерений 10 %. Полученное среднее значение толщины пленки *h* определялось по серии трех измерений.

Для определения газочувствительных характеристик материала на поверхности пленок формировали серебряные контакты. Расстояние между контактами составило 2...3 мм. Газочувствительность полученных образцов определяли к диоксиду азота и к хлору при температуре 22 °C. Измеряемым параметром являлось сопротивление образца, значение которого изменялось в зависимости от концентрации детектируемого газа в измерительной камере. Измерения сопротивления полученных образцов пленок серебросодержащего ПАН проводили на тераомметре E6-13A.

Газочувствительность материала пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности *S*:

$$S = (R_o - R_g)/R_o$$
, при $R_o > R_g$,

где R_o — значение сопротивления пленки на воздухе; R_g — значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

Полагая, что поверхность исследуемого материала является фрактальным объектом, для ее анализа использовали общие представления о фрактальных объектах [8].

Для исследования динамики образования твердой фазы газочувствительного материала на основе пленок ПАН использован известный в теории нелинейных систем метод Такенса [2]. Закономерности процессов самоорганизации при формировании неупорядоченных материалов, которыми являются пленки ПАН, можно изучать средствами исследования их поверхности, так как она является «мгновенным снимком» процессов отвердевания. Исходя из этого измеряли фрактальную размерность *D*_f поверхностей пленок серебросодержащего ПАН по профилю поверхности, получаемому с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Р47 Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме на воздухе в областях размером 5 × 5 мкм. Шаг сканирования определяли выбором линейных размеров области сканирования и используемым числом шагов. Сканирование поверхности осуществляли с фиксированным числом точек $N = 256 \times 256$ независимо от сканируемой площади. Функция распределения по высоте профиля поверхности $\rho = f(h)$ изучаемых пленок отсчитывается от некоторого уровня *h*, принятого за нулевой. С использованием пакета Image Analysis обрабатывали 65 536 точек изображения поверхности каждого образца для построения данной функции. Такое число точек является достаточным для выявления топологии аттрактора [2, 11]. В результате измерений высоты профиля для образцов, которые проводили вдоль поверхности через дискретные интервалы, получили трехмерное изображение квадратных участков поверхности. В ходе обработки трехмерных изображений квадратных участков поверхности с помощью программы Image Analysis получен график функции распределения высоты профиля. Для обработки данных использовали алгоритм Грассбергера-Прокаччиа [11].

Для подсчета фрактальной размерности D_f использовали программу *Gwyddion* и метод триангуляции [12]. Фрактальная размерность D_f позволяет отличать системы, характеризующиеся чрезвычайно сложным хаотическим, но вместе с тем детерминированным поведением от систем с чисто случайным поведением.

Корреляционная размерность *D* позволяет определить размерность и вид динамики формирования материала. Расчет корреляционной размерности *D* проводили по алгоритму, описанному в работе [4].

Первый показатель Ляпунова λ_r рассчитывали по алгоритму Вольфа [13, 14]. Показатели Ляпунова являются топологическими инвариантами, которые характеризуют пространственно-временную эволюцию и устойчивость системы: динамика образования твердотельного состояния определяется пространственно-временным хаосом небольшой размерности [2, 5].

Расчет средней взаимной информации *I* (СВИ) проводили по методике теории информации, описанной в работах [4, 15]. СВИ является основной характеристикой корреляций в нелинейных системах. СВИ инвариантна относительно различных технологий и позволяет оценивать влияние различных технологических факторов на структуру материала.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены характеристики образцов пленок серебросодержащего ПАН, сформированных при разных температурно-временных режимах сушки и ИК-отжига.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что существует определенная взаимосвязь электрических характеристик пленок серебросодержащего ПАН с технологическими параметрами процесса формирования полимера, методом нанесения пленкообразующего раствора на подложку и массовым содержанием серебра в образцах.

Использование температур до 300 °С при синтезе материала позволяет получать хорошо структуриро-

№ об- раз- ца	ω(Ag), масс. %	Метод нанесения	<i>Т_{сушки},</i> °С	t _{сушки} , мин	<i>Т</i> _{ИК-отжига 1} , °С	<i>t_{ИК-отжига 1},</i> мин	<i>Т</i> _{ИК-отжига 2} , °С	<i>t_{ИК-отжига 2},</i> мин	<i>R</i> , Ом	<i>h</i> , мкм
1	0,1	П	90	30	150 200	15 15	300	5	$2,1 \cdot 10^{10}$	$0,93 \pm 0,09$
2	0,02	П	160	30	300	10	400	2	$5,2 \cdot 10^8$	$0,62 \pm 0,06$
3	0,02	Ц	160	30	300	10	400	2	$5,1 \cdot 10^{7}$	$0,22 \pm 0,02$
4	0,05	П	160	30	300	10	400	2	$2,6 \cdot 10^8$	$0,65\pm0,06$
5	0,05	Ц	160	30	300	10	400	2	$2,0 \cdot 10^{7}$	$0,21\pm0,02$
6	0,1	П	160	30	300	10	400	2	$1,3 \cdot 10^{8}$	$0,81\pm0,08$
7	0,5	П	160	30	300	10	400	2	$5,5 \cdot 10^{6}$	$0,\!79\pm0,\!08$
8	1,0	П	160	30	300	10	400	2	$3,5 \cdot 10^{6}$	$0,98 \pm 0,1$
9	0,05	Ц	160	30	300	20	515	2	$1,1 \cdot 10^4$	$0,51\pm0,05$
10	0,07	Ц	130	5	150	3	400	2	$1,0 \cdot 10^8$	$0,\!18\pm0,\!02$
Г	Іримеча	ние: Метод	нанесения	пленкообра	зующего раст	вора на подло	жку: полива -	П, центриф	угировани	я - Ц.

Технологические параметры формирования пленок серебросодержащего ПАН, значения их толщины и сопротивления при 22 °С

Таблица 1

ванные поверхности, но с высокими значениями сопротивления, что оказывает влияние на газочувствительные свойства полученного материала [16].

Интенсивность второго этапа ИК-отжига, соответствующая температуре выше 500 °С, позволяет путем внутренних превращений в макромолекуле полимера получить материал с развитой системой полисопряженных связей, который характеризуется повышенной электропроводимостью [17], что негативно отражается на значениях коэффициента газочувствительности.

При использовании метода центрифугирования значения сопротивления пленки на порядок меньше, чем в случае применения метода полива. Метод центрифугирования пленкообразующих растворов при частоте вращения подложки 3000...4000 об/с дает возможность формировать сравнительно однородную и тонкую пленку толщиной до 0,5 мкм при однократном нанесении, что соответственно сказывается на сопротивлении материала.

Очевидно, что повышение содержания серебра в пленке приводит к уменьшению значений сопротивления материала при прочих равных технологических режимах формирования пленок.

На рис. 1 представлены изображения, полученные с помощью ACM-измерений, морфологии поверхности пленок серебросодержащего ПАН, функции распределения высоты профиля h (ρ — плотность вероятности) и зависимости корреляционной размерности $D = f(\log_2 r)$.

Таблица 2 Параметры нелинейной динамики и значения коэффициента газочувствительности при 22 °С на NO₂ (69 ppm) и Cl₂ (107 ppm) пленок серебросодержащего ПАН

№ об- разца	ω (Ag), масс.%	S (NO ₂), отн. ед.	S (Cl ₂), отн. ед.	D	D_f	λ _r	Ι
1	0,1	0,35	0,2	1,7	2,57	0,0383	0,0898
2	0,02	0,5	0,39	1,7 0,9	2,28	0,0489	0,0523
3	0,02	0,6	0,59	1,6	2,32	0,0525	0,1173
4	0,05	0,51	0,53	—	2,34	—	0,2265
5	0,05	0,58	0,63	2 1,3 0,7	2,28	0,0596	0,0601
6	0,1	0,36	0,4	0,8	2,33	0,0459	0,1233
7	0,5	0,11	0,27	1,4 0,9	2,50	0,0415	0,1105
8	1	0,01	0,14	0,95 0,65	2,44	0,0537	0,0704
9	0,05	0,21	0,22	1,1	2,42	0,0682	0,1620
10	0,07	0,48	0,46	_	2,29	_	0,2658

Рассчитаны параметры нелинейной динамики и значения коэффициента газочувствительности при 22 °С на NO₂ (69 ppm) и Cl₂ (107 ppm) пленок серебросодержащего ПАН (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что применение различных температурно-временных режимов формирования полимерной нанокомпозитной пленки и модифицирование ее переходным металлом с разной процентной концентрацией приводит к существенному изменению морфологии их поверхности.

Из рис. 1 видно, что для образцов, полученных при одинаковых технологических режимах формирования материала, с уменьшением процентного содержания металла в пленке исчезают выступы микрорельефа. Состояние поверхности образца, полученного при температурах до 300 °C, изменяется радикально, но такой рельеф не приводит к повышению адсорбционной активности газочувствительного слоя.

В результате вычислений значения фрактальной размерности D_f самоаффиной поверхности ПАН получаются равными от 2,28 до 2,57. Интерпретация дробной размерности заключается в том, что исследуемые поверхности пленок серебросодержащего ПАН хотя и близки к двумерной (D_f = 2), но имеют также и некоторые свойства трехмерности [18].

Наибольшим значением фрактальной размерности характеризуется образец \mathbb{N} 1 с четко выраженными регулярными выступами микрорельефа ($D_f = 2,57$). Формированию такой морфологии по-

верхности пленки способствуют невысокие значения процентного содержания серебра и достаточно низкие значения температуры синтеза материала [16], которые не позволяют получить электропроводящий полимер с развитой системой полисопряженных связей, и потому он имеет сравнительно малое значение сопротивления, что может снижать адсорбционную способность газочувствительного слоя материала.

Для исследуемых образцов были рассчитаны первые пространственные показатели Ляпунова λ_r , которые оказались положительными. Это означает, что распределение вещества в пространстве отличается от равновесного. Так, если структура материала отвечает положению равновесия, то это значит, что вещество по пространству распределено случайно или идеально периодически. Для такого распределения не существует положительных показателей Ляпунова.

Анализ показателей Ляпунова свидетельствует о том, что устойчивость структуры материала зависит от технологических параметров его формирования: более высокие значения температуры второго этапа ИК-отжига приводят к увеличению показателя Ляпунова. Следует отметить отсутствие корреляции между значениями пространственных показателей Ляпунова λ_r и процентным содержанием модифицирующей добавки в образцах.

По виду зависимости корреляционной размерности $D = f(\log_2 r)$ можно сделать вывод о наличии или отсутствии самоорганизующихся структур в нанокомпозитных материалах ПАН/Аg: поверхность образца пленки с оптимальным содержанием серебра (0,05 масс. %) образована тремя уровнями подобных структур.

Так же как и в случае пленок медьсодержащего ПАН, наибольшее значение коэффициента газовой чувствительности имеет образец, характеризующийся тремя различными размерностями [19]. Следует отметить, что образец № 9, полученный более длительным ИК-отжигом на первом этапе обработки ИК-излучением и при более высокой температуре второго этапа ИК-отжига, демонстрирует незначительную газочувствительность и характеризуется только корреляционной размерностью. Таким образом, подтверждается ранее сделанный вывод об отрицательном воздействии более высоких температур на процессы самоорганизации, протекающие в пленках нанокомпозитных материалов.

Исследование образцов показало, что максимальное и минимальное значения СВИ имеют довольно большой разброс значений. СВИ закономерно увеличивается с повышением высоты профиля поверхности пленок. Для образцов с малыми значениями СВИ, которые составляют сотые доли единиц, эти результаты соответствуют теоретическим расчетам для аморфного материала, структура которого является неупорядоченной. Достаточно высокие значения СВИ наблюдаются у образцов с малым значением высоты профиля поверхности (до 30 нм), которые имеют хорошую газочувствительность (S = 0,46...0,53). Высокие значения СВИ говорят о присутствии дальнодействующих корреляций в системе, которые могут быть свидетельством порядка как результата процессов самоорганизации [4].

Зависимость коэффициента газовой чувствительности *S* на хлор (107 ppm) и значения СВИ от массового содержания серебра в пленках ПАН, полученных методом полива при одних и тех же технологических режимах ($T_{\text{сушки}} = 160 \,^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{сушки}} = 30 \,^{\text{мин}}$, $T_{\text{ИК-отжига 1}} = 300 \,^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ИК-отжига 1}} = 10 \,^{\text{мин}}$, $T_{\text{ИК-отжига 2}} = 400 \,^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ИК-отжига 2}} = 2 \,^{\text{мин}}$), приведена на рис. 2. Характер полученных зависимостей сходный. Максимальному значению коэффициента газочувствительности соответствует наибольшее значение величины СВИ.

Таким образом, расчет СВИ позволяет выявлять корреляции в неупорядоченных материалах, которые заключаются в определенной взаимосвязи электрофизических и газочувствительных свойств

пленок на основе ПАН/Аg с их морфологией поверхности.

Выводы. В результате комплексных исследований продемонстрировано существование процессов самоорганизации в пленках, а именно, появление упорядоченной структуры в неупорядоченной аморфной органической матрице полимера. Параметрами процесса самоорганизации являются управляющие параметры, каковыми в пленках являются процентное содержание модифицирующей добавки и технологические параметры формирования материала ПАН/Аg.

В данной работе обоснована возможность применения идей и методов теории самоорганизации при рассмотрении процессов формирования нанокомпозитных материалов.

Структура неупорядоченных материалов формируется в сильнонеравновесных условиях с нарушением симметрии в термодинамически открытой, нелинейной системе. Все это свойства, присущие самоорганизации. В связи с этим экспериментальные исследования структуры поверхности различных материалов проводили исходя из соображений, что поверхность является «замороженным» снимком динамической картины процессов формирования материалов, получаемых из жидкой фазы, без учета релаксационных процессов и, следовательно, в распределении вещества по поверхности содержится информация о пространственно-временной динамике формирования пленки. В качестве измеряемой переменной была выбрана высота профиля поверхности, отсчитываемая от некоторого уровня, принятого за нулевой, поскольку она однозначно характеризует распределение вещества по поверхности и отражает процессы пространственно-временной эволюции.

Таким образом, применение теории самоорганизации к описанию неупорядоченных материалов и закономерностей их формирования позволяет моделировать синтез и исследовать структуры полученных нанокомпозитных материалов.

Для исследования пространственно распределенных систем, полученных в результате процессов самоорганизации, была использована методика расчета средней взаимной информации, которая оказалась полезной при решении задачи отыскания в структуре материала порядка, обусловленного динамическими особенностями процесса его получения. В ходе исследования было установлено, что большее значение средней взаимной информации отвечает более упорядоченной структуре материала и наиболее высоким значениям коэффициента газочувствительности.

Исследования показали, что наиболее высокие газочувствительные свойства проявляют нанокомпозитные материалы, процессы самоорганизации в которых более явно выражены, о чем свидетельствуют переход структуры газочувствительного материала от



Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности, функции распределения высоты профиля и зависимости $D = f(\log_2 r)$ пленок серебросодержащего ПАН:

образцы: a - № 1; $\delta - № 2$; e - № 3; e - № 4; $\partial - № 5$;

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 –

26



одного вида к другому, присутствие структур нескольких корреляционных размерностей и высокое значение средней взаимной информации.

Таким образом, в данной работе было проведено всестороннее исследование и расчет инвариантов нелинейной динамики. И только на основе знания типа динамики должно осуществляться согласованное с внутренними динамическими процессами вещества управление нелинейной системой синтеза материала. Это позволит не только эффективно управлять процессом роста неупорядоченных материалов, но и программировать синтез материалов для микро- и наноэлектроники с новыми уникальными свойствами. Дальнейшие работы в данном направлении откроют реальные перспективы для существенного увеличения эффективности технологий полупроводниковых материалов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ: проф. О. А. Агееву, магистранту Сербу Н. И. за помощь в проведении исследований методом АСМ.

Список литературы

1. Яблоков М. Ю., Завьялов С. А., Оболонкова Е. С. Самоорганизация наночастиц палладия при формировании металл-полимерных покрытий // Журнал физической химии. 1999. Т. 73, № 2. С. 219—223.

2. Бодягин Н. В., Вихров С. П. Пространственно-временной хаос в процессе образования твердотельного состояния // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 19. С. 77-80. 3. Бодягин Н. В., Вихров С. П. Закономерности эволюции технологий материалов // Вестник РГРТУ. Приложение. 2009. № 4. 25 с.

4. Авачёва Т. Г., Балашов Е. В., Вихров С. П., Бодятин Н. В., Мурсалов С. М., Старов П. Е. Исследование структуры поверхности неупорядоченных материалов с применением теории самоорганизации и атомно-силовой микроскопии // Вестник РГРТУ. 2008. Вып. 23. 4 с.

5. Вихров С. П., Бодягин Н. В., Ларина Т. Г., Мурсалов С. М. Процессы роста неупорядоченных полупроводников с позиций теории самоорганизации. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, № 8. С. 953—959.

6. Божков В. Г., Торов Н. А., Ивонин И. В., Новиков В. А. Исследование свойств поверхности арсенида галлия методом сканирующей атомно-силовой микроскопии // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 5. С. 546—554.

7. Авачёва Т. Г., Бодягин Н. В., Вихров С. П., Мурсалов С. М. Исследование самоорганизации неупорядоченных материалов с применением теории информации. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42, № 5. С. 513—518.

8. Торхов Н. А., Божков В. Г., Ивонин И. В., Новиков В. А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального *n*-GaAs в локальном пределе // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 1. С. 38—47.

9. Королев А. Н., Семенистая Т. В., Аль-Хадрами И. С., Логинова Т. П., Брунс М. Нанокомпозитные пленки медьсодержащего полиакрилонирила: состав, структура, морфология поверхности // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 52—56.

10. **Лу П., Агабекян К. А.** Разработка технологии формирования газочувствительных пленок на основе Ад-содержащего полиакрилонитрила с использованием метода нейронного моделирования. // Сб. материалов 15-го Юбилейного Международного молодежного форума «Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке». Харьков: ХНУРЭ. 2011. Т. 1. С. 147—148.

11. Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г., Самарский А. А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992. 511 с.

12. Douketis C., Wang Z., Haslett T. L., Moskovits M. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy // Physical Review B. 1995. V. 51, N 16. P. 11022–11031.

13. Wolf A., Swift J. B., Swinney H. L., Vastano J. A. Determining Lyapunov exponents from a time series // Physica D. 1985. V. 16. P. 285–317.

14. Сычев В. В. Вычисление стохастических характеристик физиологических данных. Пущино, 1999. URL: http://www.iki.rssi.ru/magbase/RESULT/APPENDIX/fractan. boom.ru/fractan.htm#content. Дата обращения 22.08.2011.

15. **Мурсалов С. М., Бодягин Н. В., Вихров С. П.** О расчете корреляций в структуре поверхностей твердотельных материалов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 53–57.

16. Лу П., Горбатенко Ю. А., Семенистая Т. В., Воробьев Е. В., Королев А. Н. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 9. С. 5—12.

17. Крикоров В. С., Колмакова Л. А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984. 176 с.

18. **Торхов Н. А.** Формирование структуры собственного оксида на поверхности *n*-GaAs при естественном окислении на воздухе // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, Вып. 10. С. 1205—1213.

19. Макеева Н. А., Лу П., Иванец В. А., Семенистая Т. В., Плуготаренко Н. К., Королев А. Н. Прогнозирование величины отклика на диоксид азота газочувствительного материала на основе полиакрилонитрила с помощью методов теории самоорганизации // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. Т. 117, № 4. С. 149—156.

УДК 539.23: 538.9

И. А. Аверин¹, д-р техн. наук, доц., зав. каф., **В. А. Мошников**², д-р физ.-мат. наук, проф., **И. А. Пронин¹**, студент, е-mail: pronin_i90@mail.ru ¹ Пензенский государственный университет ² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В. И. Ульянова (Ленина)

ОСОБЕННОСТИ СОЗРЕВАНИЯ И СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Поступила в редакцию 17.01.2012

Представлены качественные и количественные закономерности процессов синтеза тонких пленок методом золь-гель-технологии, установленные на основе теоретических моделей и экспериментов. Показано влияние на морфоструктуру поверхности пленок температуры отжига, видов растворителей, типов подложек. Разработана методика синтеза пленок для чувствительных элементов газовых сенсоров на основе ортокремниевой кислоты.

Ключевые слова: золь-гель-технология, спинодальный распад, нуклеофильный рост

В последние годы наноструктурированные пленки рассматриваются как перспективные материалы для создания газовых сенсоров адсорбционного типа, принцип действия которых основан на изменении электропроводности материала под действием восстанавливающих газов. Нанотехнологии позволяют создавать газовые сенсоры нового поколения с улучшенными характеристиками (чувствительности и селективности). С помощью золь-гель-технологии возможно создание газочувствительных пленок с системой пор разного ро-

a — квазиупорядоченная система пор на поверхности пленок; δ — трехмерный сетчатый композит

да [1]. Они включают в себя как квазиупорядоченную систему на поверхности, так и разветвленную пористую 3D-структуру (рис. 1).

Размеры пор на поверхности пленок зависят от многих факторов — типа и концентрации растворителя, температуры и времени отжига и др. Определяющее влияние на процессы газочувствительности оказывают поры в ветвях трехмерных композитов. Ветви — это перколяционные сети, являющиеся продуктом спинодального распада. Они сформированы иерархическими структурами, которые, как правило, не доходят до перколяционного стягивающего кластера. Основной вклад в развитость поверхности вносят мезо- и микропоры, размер которых составляет менее 10 нм [2]. Все они вне чувствительности атомно-силового микроскопа (АСМ), хотя и являются определяющими процессов газочувствительности. Поэтому представляют интерес оценки пористости и управления размерами пор в рамках упрощенной модели Смолуховского.

Цель работы — оценка факторов (вязкости, времени и температуры отжига) на процессы регулярной сборки фракталов.

В 1916 г. М. Смолуховским была разработана теория быстрой коагуляции, кинетика которой при начальной концентрации частиц золя *c*₀ определяется соотношением [3]

$$-\frac{dc}{d\tau} = \xi c_0^2 \,,$$

где $-\frac{dc}{d\tau}$ — скорость коагуляции; ξ — константа скорости коагуляции, зависящая от коэффициента диффузии, и для температуры *T* и вязкости η определяется из уравнения

$$\xi = \frac{8kT}{3\eta},$$

где k — постоянная Больцмана. В свою очередь, вязкость коллоидного раствора связана с его концентрацией c соотношением Эйнштейна [4]:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha c),$$

где η_0 — вязкость дисперсионной среды; α — константа, для частиц сферической формы равная 2,5.

С учетом поправки на вязкость уравнение Смолуховского примет вид

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{8kTc_0}{3\eta_0(1+\alpha c)}.$$

Рис. 2. Морфоструктура пленок, полученных методом золь-гельтехнологии

Его решением будет функция

$$c(\tau, T) = \frac{1}{\alpha}(\sqrt{1+2\alpha A(\tau, T)}-1),$$

где $A(\tau, T) = \frac{\alpha c_0^2}{2} \varepsilon + c_0 \varepsilon_1 - \frac{8kc_0}{3\eta_0} \varepsilon_2 T \tau$, где ε , ε_1 , ε_2 — размерные коэффициенты. С учетом того, что $\frac{c_0}{c}$ определяет среднее число молекул в кластере *n*, перепишем последнее уравнение в виде

$$n(\tau, T) = \frac{\alpha c_0}{\sqrt{1 + 2\alpha A(\tau, T) - 1}}.$$
 (1)

Рассмотрим пространственную локализацию всех частиц, входящих в состав кластера. Как показывают результаты атомно-силовой микроскопии, продуктом золь-гель-процессов являются квазисферические частицы, имеющие пористую структуру (рис. 2). Такие объекты обладают свойством самоподобия, поэтому достаточно точно могут быть описаны с помощью теории фракталов.

Наиболее подходящим для моделирования полученной морфоструктуры является трехмерный фрактал Жюльена. Сборка таких фрактальных структур имеет место, если считать, что на каждом этапе фрактализации не происходит перехода к следующему этапу до сферизации предыдущего.

Промоделируем сборку фрактальных агрегатов типа фрактала Жюльена с учетом решения уравнения Смолуховского [5]. В трехмерном фрактале Жюльена содержится $\zeta = 13$ составных частиц, причем коэффициент роста диаметра агрегата при последующей итерации будет составлять $\chi = 3$ раз. После *p* итераций в агрегате будет содержаться $n = \zeta^p$ частиц, а его радиус составит $r = \delta \chi^p$, где δ — радиус одной частицы. Тогда радиус агрегата в зависимости от числа частиц в нем будет определяться формулой

$$r = \delta \chi^{\frac{\ln(n)}{\ln(\zeta)}}$$

Подставляя (1), получим

$$r(\tau, T) = \delta_{\chi} \frac{\ln\left(\frac{\alpha c_0}{\sqrt{1 + 2\alpha A(\tau, T)} - 1}\right)}{\ln(\zeta)}.$$
 (2)

Рассмотрим влияние вязкости на коагуляцию золь-гель систем. Из уравнения (1) следует, что скорость коагуляции обратно пропорциональна динамической вязкости дисперсионной среды. Для экспериментального подтверждения закономерности был проведен ряд экспериментов. Исследовались однокомпонентные системы на основе SiO₂, в качестве растворителей использовались простые спирты:

Cnupm						<i>Вязкость</i> (300 К), Па · с
Этанол						$1,096 \cdot 10^{-3}$
Бутанол-1.						$2,6 \cdot 10^{-3}$
Бутанол-2.						$3,35 \cdot 10^{-3}$

На рис. 3 представлены изображения поверхностей пленок, полученных методом атомно-силовой микроскопии.

Рис. 3. Морфоструктура поверхностей пленок, полученных при использовании различных растворителей: *a* – система ТЭОС – этанол; *б* – система ТЭОС – бутанол-1; *в* – система ТЭОС – бутанол-2

Видно, что с ростом вязкости дисперсионной среды размеры кластеров уменьшаются, как и дисперсия их распределения по размерам. Количественные характеристики зависимости размеров кластеров от вязкости среды представлены на рис. 4.

Данная зависимость показывает хорошее совпадение с теоретическими представлениями о быстрой коагуляции и дает право считать, что фрактал Жюльена как качественно, так и количественно описывает продукт золь-гель-синтеза с достаточной точностью.

Еще одним важным фактором, влияющим на морфологию поверхности пленок до их отжига, — это время созревания золя. Из зависимости (1) видно, что число атомов в кластере будет пропорцио-

нально $\tau^{-\overline{2}}$. Из этого следует, что радиус кластера

гис. 5. Морфоструктура пленок при разном времени созревания золя (растворителя пропанол-2): *a* — время созревания 1 ч; *б* — время созревания 1 сутки

Параметры пористости тонких стекловидных пленок от условий отжига

Массовая доля допанта, %	Температура отжига, К	Температура Размер пор, отжига, К нм	
0	600	35	50
	700	35	2030
	800	35	0,5
15	600	35	5
	700	35	5
	800	35	1
30	600	1020	20
	700	1020	10
	800	1040	5
50	600	2030	90
	700	3050	50
	800	3060	25

 $\left(\frac{1}{2}\right)^{\ln(\tau)}$ rue (

которая константа. Результирующая кривая зависимости будет близка к гиперболе. Значит, в первые минуты коагуляции процесс роста кластеров будет идти очень быстро, а в последующее время — замедленно.

будет подчиняться закону G

Этот факт отражен на рис. 5, где показана морфоструктура пленок, созревавших в течение 1 ч и 1 суток после реакции. Видно, что в течение 1 ч кластеры имеют диаметр порядка 100 нм, а спустя сутки — около 250 нм.

Заключительным этапом формирования газочувствительных пленок является их отжиг. На этой стадии полимерные пленки превращаются в силикатные, гидроксиды и соли металлов-допантов переходят в оксиды. Именно на этой стадии возможно сформировать структуру, наиболее подходящую для дальнейшего использования пленок. При создании

> газочувствительных элементов наносенсоров необходимо получить разветвленную мезо- и микропористую структуру с максимальным значением процентной пористости композита.

> В общем случае увеличение длительности термообработки пленок способствует уменьшению общей пористости. Пленки становятся более гладкими, их шероховатость падает, поры практически отсутствуют (рис. 6).

> В таблице приведены экспериментальные данные по среднему размеру пор на поверхности и общей пористости одно- и двухкомпонентных золь-гель-композитов в зависимости от температуры их отжига. В качестве

—— НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 –

Рис. 6. Морфоструктуры пленок разного времени отжига (температура отжига – 600 К): *а* — время отжига 10 мин., шероховатость 540 нм; *б* — время отжига 15 мин, шероховатость 370 нм; *в* — время отжига 20 мин, шероховатость 100 нм

Рис. 7. Перколяционная сетка на поверхности пленки

допанта для двухкомпонентного композита выбран хлорид четырехвалентного олова, поскольку он является наиболее перспективным компонентом газочувствительного сенсора [6].

Как видно из таблицы, наибольшей пористостью обладают высоколегированные пленки, причем размер пор на их поверхности увеличивается при интенсивном высокотемпературном отжиге. Оптимальным с этой точки зрения является отжиг при температуре 700 К пленок с высоким содержанием допанта.

Особое место в процессе создания чувствительного элемента газового сенсора занимает перколяционная сетка (рис. 7). Именно с такой морфоструктурой поверхности можно добиться максимальной чувствительности и селективности газочувствительной поверхности.

Полученная сетчатая структура — продукт спинодального распада (самоорганизация). В этом случае скорость распада существенно превышает

Рис. 8. Морфоструктура пленок, полученных на различных подложках: *а* — подложка КЭФ 0,3 (111); *б* — подложка стекло; *в* — подложка ситалл

скорость обычного фазового перехода в области метастабильного существования фаз.

Помимо процессов, происходящих в золе при его созревании и синерезисе, важную роль для формирования пленок играет тип подложки. Для исследования ее влияния было выбрано три типа подложек (рис. 8): две аморфные (стекло, ситалл) и одна кристаллическая — кремний КЭФ 0,3 (111).

Из результатов эксперимента видно, что оптимальным является использование кристаллических подложек, поскольку морфоструктура нанесенных на них пленок более равномерна и периодична, а распределение кластеров по размерам имеет меньшую дисперсию.

Таким образом, построены модели коагуляции и синерезиса тонких стекловидных пленок на основе теорий быстрой коагуляции и фракталов. Полученные модели нашли подтверждение в результатах экспериментов. Определены оптимальные условия синтеза газочувствительных пленок.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы», мероприятие 1.4.

Список литературы

1. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов. 2-е издание. СПб.: Элмор. 2008. 225 с.

2. Мошников В. А., Шилова О. А. Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: Физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. М.: Физматлит. 2006. С. 205—249.

3. Жабрев В. А., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Золь-гель-технология: учеб. пособие. СПб.: Издво СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. 156 с.

4. Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А., Луцкая О. Ф. Фазовые и структурные превращения в нанокомпозитах на основе SnO₂—SiO₂—In₂O₃ // Изв. государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. 2006. Вып. 2. С. 40—44.

5. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Полупроводниковые сенсоры с поверхностной многобарьерной квантовой структурой // Тр. XIV Междунар. научно-методической конф.: Университетское образование, Пенза, 7— 8 апреля 2010. С. 508—509.

6. Кругляков П. М., Хаскова Т. Н. Физическая и коллоидная химия // М.: Высшая школа. 2005. 319 с.

УДК 544-022.532 + 544.6

Д. А. Заярский, вед. инж.,

С. А. Портнов, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., Д. А. Горин, д-р хим. наук, доц., проф. кафедры, e-mail: gorinda@mail.ru,

Саратовский государственный университет

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МИКРОЧАСТИЦ ТРИС(8-ГИДРОКСИХИНОЛИНА) АЛЮМИНИЯ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБОЛОЧКОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Поступила в редакцию 02.02.2012

Описывается создание структур «ядро—оболочка», в которых в качестве ядра используются микрочастицы трис(8-гидроксихинолина) алюминия (Alq₃), а оболочка сформирована методом последовательной адсорбции полиэлектролитов. Предложено использовать метод электрофоретического осаждения структур «ядро—оболочка» для формирования покрытий на поверхности проводящей подложки (электрода). Приведены результаты расчетов значений эффективной электрофоретической подвижности структур «ядро—оболочка», используя экспериментально измеренное значение электрокинетического потенциала. Получены зависимости массы адсорбировавшихся структур «ядро—оболочка» на поверхности электрода от напряженности электрического поля.

Ключевые слова: структура «ядро—оболочка», электрофорез, микрочастицы, фотолюминесценция

Введение

В последние годы значительно вырос интерес к структурам, получаемым методом полиионной сборки [1, 2]. Данный метод позволяет получать нанокомпозитные покрытия и структуры «ядрооболочка», которые являются перспективными для применения в электронике в качестве пассивных и активных слоев в электронных приборах и устройствах, например в фотоэлектрических преобразователях [3, 4], тонкопленочных органических транзисторах [5, 6], элементах памяти [7, 8] и светоизлучающих устройствах [9, 10]. Для создания описанных выше устройств были синтезированы полиэлектролиты *n*- и *p*-типов проводимости [11, 12]. Недостатком метода последовательной адсорбции полиэлектролитов из раствора является малая толщина получаемого покрытия за один цикл адсорбции [11]. Время нанесения пяти слоев с учетом времени, необходимого для адсорбции и многократной промывки, составляет более 2 ч. Это является неприемлемым с точки зрения применения данного метода при производстве электронных

приборов и устройств. В последние годы получило свое развитие использование электрического поля для управления процессом адсорбции полиэлектролитов [13, 14] и нано- и микрочастиц [15, 16]. В работе [17] описана методика электрофоретической сепарации нано- и микрочастиц CdTe. Метод электрофоретического осаждения применялся для формирования покрытий на основе углеродных нанотрубок, поверхность которых была модифицирована молекулами полиэлектролитов [18]. Развитие методов, базирующихся на использовании неорганических материалов, позволило в 2011 году сформировать первый проекционный дисплей, интегрированный в контактную линзу [19]. В качестве активного элемента в этом устройстве применялась многослойная структура, сформированная на основе нитрида галлия, суммарная толщина структуры составляет около 1 мкм. толшина электродов — 1 мкм. Таким образом, толщина дисплея составляет около 2 мкм [19]. Применение органических материалов для формирования подобных дисплеев способно значительно сократить толщину слоев и повысить их эффективность за счет применения органических материалов с большим квантовым выходом, таких как координационные соединения лантаноидов или трис(8-гидроксихинолина) алюминия [20]. В работе [21] показано, что покрытия трис(8-гидроксихинолина) алюминия имеют максимальную интенсивность люминесценции при толщине, не превышающей 100 нм, что на порядок меньше толщины слоя нитрида галлия многослойной структуры на основе нитрида галлия, указанной в работе [19].

В связи с изложенным актуальной задачей является изучение процесса формирования покрытий на поверхности электродов на основе микрочастиц гидроксихинолина алюминия с наноразмерной полиэлектролитной оболочкой методом электрофоретического осаждения.

Эксперимент

Трис(8-гидроксихинолин) алюминия Alq₃ (рис. 1) был приобретен в фирме *Sigma Aldrich*. Формирование суспензий люминесцентных «ядер» проводили диспергированием 10 мг сухого порошка трис-8-оксихинолин алюминия Alq₃ в 2 мл этанола. Смесь обрабатывали ультразвуком 10 мин при постоянной температуре 25 °С и акустической мощности 60 Вт с помощью ультразвуковой ванны «Сапфир 1,3». Далее к суспензии «ядер» добавляли 4 мл водного раствора полиэтиленимина (ПЭИ) с концентрацией 4 мг/мл и содержимое пробирки вновь подвергали действию ультразвука в гомогенизаторе *Sonopuls plus* (*Bandelin electronics*, Германия). Акустическая мощность составляла 70 Вт,

Рис. 1. Структурная формула молекулы трис
(8-гидроксихинолина) алюминия Alq_3

время обработки — 1 мин. Полученные структуры «ядро—оболочка» отмывали от избыточного полиэлектролита.

Затем на часть полученных структур «ядрооболочка» адсорбировали слой полистиролсульфоната натрия (ПСС) адсорбцией из раствора с концентрацией 2 мг/мл в 0,5М NaCl. Образцы после центрифугирования и добавления раствора ПСС диспергировали с помощью гомогенизатора в течение 1 мин. После этого частицы снова промывали. В результате было получено два типа структур «ядро—оболочка»: (Alq₃)/ПЭИ, (Alq₃)/ПЭИ/ПСС. Измерения электрокинетического потенциала и распределение по размерам проводили на установке *Marven Zetasizer Nano ZS*.

Для выяснения влияния полиэлектролитной оболочки на спектр излучения «ядра» были измерены спектры фотолюминесценции. Для измерений использовалась зондовая нанолаборатория NTEGRA Specta (NT-MDT, Россия). Спектральное разрешение решетки — 1 нм. Возбуждение велось с помощью лазера с длиной волны 473 нм, мощностью 35 мВт [22].

Морфологию люминесцентных структур «ядрооболочка» исследовали методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе MIRA // LMU фирмы TESCAN в режиме анализа вторичных электронов и катодолюминесценции [23]. Исследуемые структуры осаждали из суспензий на алюминиевую фольгу методом полива с последующим высушиванием без термической обработки.

Исследование процесса электрофоретического осаждения структур «ядро—оболочка» проводилось в

ячейке, приведенной на рис. 2. В зазор между электродами, один из которых был изолирован с помощью полимерной пленки толщиной 300 мкм, вносили водные суспензии микрочастиц: (Alq₃)/ПЭИ или (Alq₃)/ПЭИ/ПСС. Электроды взвешивали в сухом состоянии до проведения электрофореза. Далее в зазоре между электродами создавалось постоянное электрическое поле от 0 до 10⁴ В/м, время осаждения составляло 5 мин. Электрод, на который велось осаждение, высушивали и взвешивали. Кроме того, выполняли запись спектров фотолюминесценции в 10 точках по всей поверхности электрода для каждого процесса осаждения. По данным об изменении массы адсорбированных структур «ядро— оболочка» на электроде было рассчитано значение электрофоретической подвижности [24] для исследуемых структур «ядро—оболочка». Используя значение электрокинетического потенциала, согласно методике [24] также была рассчитана электрофоретическая подвижность исследуемых структур.

Результаты и их обсуждение

В качестве ядер для создания структур были использованы микрочастицы Alg₃. Гранулометрический анализ водных суспензий структур «ядрооболочка» проводили методом динамического рассеяния света. Было установлено, что средний размер частиц составил порядка 1,3 мкм, что хорошо согласуется с результатами для суспензий люминофора в этиловом спирте 1,2...1,5 мкм. Электрокинетический потенциал микрочастиц Alq₃, диспергированных в этаноле, составлял около 2...4 мВ, для водных суспензий (Alq₃)/ПЭИ его значение достигало 50 мВ, а для (Alq₃)/ПЭИ/ПСС составляло — 40 мВ. Изменения значения и знака электрокинетического потенциала свидетельствует о формировании полиэлектролитной «оболочки» вокруг люминесцентного «ядра». Изображения микрочастиц (Alq₃)/ПЭИ/ПСС, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 3.

Рис. 3. СЭМ-изображение структуры (Alq₃)/ПЭИ/ПСС: *а*, *б* — в режиме анализа вторичных электронов; *в*, *г* — в режиме анализа катодолюминесценции

Спектры люминесценции «ядра» и структур «ядро-оболочка» приведены на рис. 4. Спектры практически идентичны, различия наблюдаются лишь в длинноволновой области спектра. Интенсивность люминесценции данных структур также не изменялась в сравнении с чистым люминофором, диспергированным в этаноле. Спустя 500 ч с момента создания суспензии «ядер» в этаноле интенсивность упала до 10 % от первоначальной, возможно это объясняется деградацией молекул трис(8-гидроксихинолина) алюминия [25]. Интенсивность люминесценции структур «ядро-оболочка», диспергированных в воде, сохранялась на первоначальном уровне 5000 ч. В данном случае полиэлектролитная оболочка возможно играет роль защитного слоя, препятствующего деградации молекул люминофора.

Электрофоретическое осаждение структур (Alq₃)/ПЭИ проводилось с помощью ячейки, которая представляет собой емкость из диэлектрического материала объемом 10 мл с двумя алюминиевыми электродами. Один из электродов, на который подавался положительный потенциал, был покрыт тонкой полимерной пленкой. В этом случае создаются условия для формирования более качественных покрытий на втором электроде. Напряженность электрического поля варьировалась от 0 до 10^4 B/м, время нанесения оставалось постоянным и составляло 5 мин. В отсутствии электрического поля структуры «ядро-оболочка» адсорбируются на оба электрода, о чем свидетельствует как изменение массы электродов, так и спектры фотолюминесценции. Электрофоретическое осаждение структур «ядро-оболочка» осуществлялось на поверхность отрицательно заряженного электрода, поскольку оболочка полиэтиленимина заряжает поверхность структур «ядро—оболочка» положительно. Зависимость массы структур «ядро—оболочка», адсорбированных на электроде, от напряженности электрического поля представлена на рис. 5. Используя значение элетрокинетического потенциала, по формуле (1) была рассчитана эффективная электрофоретическая подвижность $U_{9\phi}$:

$$U_{9\Phi} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi}{3\eta},\tag{1}$$

где є — диэлектрическая проницаемость среды (78,3); ε_0 — электрическая постоянная; η — вязкость среды (0,001 Па·с); ξ — электрокинетический потенциал (50 мВ). Эффективная электрофоретическая подвижность структур «ядро—оболочка» может быть рассчитана полностью из экспериментальных данных с использованием формулы

$$U_{\ni\Phi} = \frac{m}{ctSE},\tag{2}$$

где m — масса адсорбированных на электроде структур «ядро—оболочка»; E — напряженность электрического поля между электродами; t — продолжительность электрофореза; S — площадь электрода (1 см²); c — концентрация структур «ядро оболочка» в суспензии (0,5 мг/мл). Расчеты, проведенные по формулам (1) и (2), дали следующие результаты: подвижность $U_{эф}$, определенная по значению электрокинетического потенциала, составляет 24 · 10⁻⁹ м²/B · с, а по значению адсорбированной массы — 27 · 10⁻⁹ м²/B · с.

(о) — экспериментальная зависимость; (■) — теоретический расчет на основании значения эффективной электрокинетической подвижности структур «ядро—оболочка»

Таким образом, для электродов заданной площади и известной концентрации суспензии структур «ядро—оболочка» можно рассчитать массу структур «ядро—оболочка», адсорбированных на поверхности электрода [22], используя формулу

$$m = AE. \tag{3}$$

Коэффициент пропорциональности *А* зависит от вязкости среды, концентрации микрочастиц, а также продолжительности электрофореза и определяется из соотношения

$$A = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi ctS}{3\eta}.$$
 (4)

Таким образом, расчет зависимости изменения массы на основании значения эффективной электрокинетической подвижности структур «ядро оболочка» от напряженности электрического поля коррелирует с экспериментально полученной зависимостью (рис. 5) [22].

Экспериментальная зависимость массы структур «ядро—оболочка», адсорбировавшихся на электроде, от напряженности электрического поля хорошо аппроксимируется следующей линейной зависимостью:

$$m = AE + m_0, \tag{5}$$

где m — масса структур «ядро—оболочка», адсорбировавшихся на поверхности электрода под действием электрического поля; A — коэффициент пропорциональности; E — напряженность электрического поля; m_0 — масса структур «ядро—обо-

(■) - 0 KB/M; (0) - 2 KB/M; (▲) - 5 KB/M; (▼) - 10 KB/M

лочка», адсорбировавшихся на поверхности электрода, при его погружении в суспензию частиц в остуствии электрического поля.

Поверхность электродов, на которые проводилось осаждение, изучали на основе анализа спектров фотолюминесценции. Измерения проводили в 10 точках по всей поверхности образца и усредняли. На рис. 6 представлен график спектральных зависимостей интенсивности люминесценции покрытий, полученных при разных напряженностях электрических полей. Как видно из рис. 6, интенсивность люминесценции на поверхности электродов увеличивается с ростом напряженности электрического поля. Данная зависимость подтверждает факт осаждения структур «ядро—оболочка» на поверхности электрода.

Заключение

Методом электрофореза на поверхности электрода были сформированы покрытия на основе микрочастиц гидроксихинолина алюминия с наноразмерной полиэлектролитной оболочкой. Определен электрокинетический потенциал микрочастиц «ядро-оболочка», который составил +50 мВ для структур (Alq₃)/ПЭИ и -40 мВ для структур (Alq₃)/ПЭИ/ПСС. Наличие структур «ядро-оболочка» на поверхности электродов доказывается спектрами фотолюминесценции. Получены зависимости массы структур «ядро-оболочка» от напряженности электрического поля. Для исследуемых структур «ядро-оболочка» были рассчитаны значения эффективной электрофоретической подвижности. Расчет проводился по значению массы адсорбировавшихся структур «ядро-оболочка» на электрод, и по значению их электрокинетического потенциала. Для исследуемых микрочастиц эти значения составили $27 \cdot 10^{-9}$ и $24 \cdot 10^{-9}$ м²/В · с соответственно.

Список литературы

1. Srivastava S., Kotov N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41, N 12. P. 1831–1841.

2. **Ozin G. A., Arsenault A. C.** Nanochemistry (A Chemical Approach to Nanomaterials.) – RCSPublishing, 2005 printed by Sun Fung Offset Binding Company Ltd, China, 628 p.

3. Ariga K., Hill J. P., Ji Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 2319–2340.

4. Man K. Y. K., Wong H. L., Chan W. K. A. et al. Use of a Ruthenium-Containing Conjugated Polymer as a Photosensitize in Photovoltaic Devices Fabricated by a Layer-by-Layer Deposition Process // Langmuir. 2006. Vol. 22, N 7. P. 3368–3375.

5. **Strieker J. T., Gudmundsdottir A. D., Smith A. P.** et al. Fabrication of Organic Thin-Film Transistors Using Layer-by-Layer Assembly // J. Phys. Chew. B. 2007. Vol. 111, N 23. P. 6322–6326.

6. Javey A., Nam S. W., Friedman R. S. et al. Lieber, Layerby-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics // Nano Lea. 2007. Vol. 7. N 3. P. 773–777.

7. **Kim D. M., Park S., Lee T. J.** et al. Programmable Permanent Data Storage Characteristics of Nanoscale Thin Films of a Thermally Stable Aromatic Polyimide // Langmuir 2009. Vol. 25, N 19. P. 11713–11719.

8. Lee J. S., Cho J., Lee C. et al. Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties // Nature nanotechnology. 2007. Vol. 2. P. 790–795.

9. Eckle M., Decher G. Tuning the Performance of Layer-by-Layer Assembled Organic Light Emitting Diodes by Controlling the Position of Isolating Clay Barrier Sheets // Nana Let. 2001. Vol. 1, N 1. P. 45–49.

10. Shi W., Fan S., Huang F. et al. Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated polyelectrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 2387–2394.

11. **Choi K., Zentel R.** Multilayer Thin Films by Layer-by-Layer Assembly of Hole- and Electron-Transport Poly electrolytes: Optical and Electrochemical Properties // Macromol. Chem. Phys. 2006. Vol. 307. P. 1870–1879.

12. Choi K., Kwak J., Lee C. et al. Thin-Films of Poly-Triarylamines for Electro-Optic Applications // Polymer Bulletin. 2008. Vol. 59. P. 795–803.

13. Guillaume-Gentil O., Graf N., Boulmedais F. et al. Global and local view on the electrochemically induced degradation of polyelectrolyte multilayers: from dissolution to delamination // Soft Matter. 2010. Vol. 6. P. 4246–4254.

14. **Rydzek G., Thomann J.-S., Ameur N.-B.** et al. Polymer Multilayer Films Obtained by Electrochemically Catalyzed Click Chemistry // Langmuir. 2010. Vol. 26, N 4. P. 2816–2824.

15. Fujiki A., Uemura T., Zettsu N. et al. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diod // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 043307. 16. Ustarroz J., Gupta U., Hubin A. et al. Electrodeposition of Ag nanoparticles onto carbon coated TEM grids A direct approach to study early stages of nucleation // Electrochemistry Communications. 2010. Vol. 12. P. 1706–1709.

17. Ho S., Critchley K., Lilly G. D. et al. Free flow electrophoresis for the separation of CdTe nanoparticles // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 1390–1394.

18. **Casagrande T., Lawson G., Li H.** et al. Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes // Materials Chemistry and Physics. 2008. Vol. 111. P. 42–49.

19. Linglev A. R., All M., Uao Y. et al. A single-pixel wireless contact lens display // J. Micromech. Microeng. 2011. Vol. 21. P. 1250141.

20. Каткова М. А., Витухновский Л. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1–23.

21. Yee L. M., Yunus W. M. M., Talib Z. A., Kassim A. Effect of Thickness of Tris (8-Hydroxyquinolinato) Aluminum on the Photohiminescence and I–V Characteristic of Organic Light Emitting Structure // Am. J. Applied Set. 2010. Vol. 7, N 9. P. 1215–1218.

22. Сердобинцев А. А., Веселов А. Г., Кирясова О. А. и др. Импульсное напыление в изкотемпературной плазме тонких пленок с наноразмерной периодичностью свойств // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 6. С. 859—862.

23. **Zhang T., Xu Z., Liua R.** et al. Investigation into luminescent dynamics in solid-state cathodoluminescence structure // Chemical Physics Letters. 2007. Vol. 473. P. 248–252.

24. Баранова В. И. Расчеты и задачи по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1989.

25. Aziz H., Popovic Z. D., Xu G. et al. Electron Induced Quenching of Excitons in Organic Light-emitting Devices // Science. 1999. Vol. 283. P. 1900–1992.

УДК 62-9

А. В. Данила¹, вед. инженер-технолог, e-mail: adanila@sitronics.com, **Е. С. Горнев¹** д-р техн. наук. проф. гл. нау

- **Е. С. Горнев**¹, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., Д. Г. Шамирян², канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
- **О. П. Гущин**¹, нач. лаб.,

Г. Я. Красников¹, д-р техн. наук, проф., ген. дир. ¹ ОАО «НИИМЭ», Москва, Зеленоград

² IMEC, Бельгия

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАТВОРА ДЛЯ КМОП-МАРШРУТА С МИНИМАЛЬНЫМ РАЗМЕРОМ 45 НМ

Поступила в редакцию 15.02.2012

Представлены результаты проведенных исследований по разработке процесса плазмохимического формирования нитрид-танталового металлического затвора в плазме на основе трихлорида бора с одновременным сквозным травлением подзатворного диэлектрика без изменения параметров конструкторской топологии и без подтравливания нижележащего монокристаллического кремния в промышленном реакторе с трансформаторносвязанной плазмой LAM Research 2300 Versys. Установлено, что состав пассивирующей пленки в процессе травления нитрид-танталового металлического затвора влияет на профиль травления. Повышенная концентрация радикалов хлора в пассивирующей пленке вызывает боковое подтравливание за счет реакции в твердой фазе. Разработанный и запатентованный нами процесс может стать базой для создания КМОП-маршрутов уровня технологии 45 нм и ниже с металлическим затвором в России.

Ключевые слова: металлический затвор, плазмохимическое травление, пассивация, боковое подтравливание, профиль травления, КМОП, TaN, BCl₃

В технологических маршрутах производства КМОП СБИС одним из самых сложных узлов является процесс формирования затворов, трудности которого нарастают с уменьшением минимального размера. Технологии такого уровня требуют применения в маршрутах совершенно новых материалов и процессов. Из литературных источников и дорожной карты полупроводников (ITRS) известно, что в маршруте КМОП уровня 45 нм используются металлические затворы и подзатворный диэлектрик с высоким значением константы относительной диэлектрической проницаемости (high-k). Наиболее перспективными материалами для металлического затвора и подзатворного диэлектрика являются нитрид тантала (TaN) и оксид гафния (HfO₂) соответственно.

Использование TaN в качестве материала затвора обусловлено его работой выхода. TaN обладает двойной работой выхода 4,05 эВ для n-МОП и 5,43 эВ для p-МОП. Кроме того, TaN инертен к HfO₂, и, как следует из экспериментальных данных, представленных в работах [1, 2], после отжига структуры TaN/HfO₂ не наблюдается образование никаких междиффузионных слоев вплоть до температуры 900 °С. При использовании нитрида тантала в качестве затвора [3] толщина подзатворного диэлектрика может быть уменьшена до десятых долей нанометра. Известно, что TaN уже нашел применение в полупроводниковом производстве, например в *back-end-of-line*, в качестве диффузионного барьера в многоуровневой медной металлизации.

Существует ряд технологических ограничений, связанных с осаждением толстого слоя TaN. Сверху на TaN обычно осаждается металл, который обеспечивает необходимую проводимость затвора. Это, как правило, TiN (у него невысокая температура осаждения — 450 °C), но может быть и другой материал, например поликремний. Однако следует отметить, что у поликремния значительно более высокая температура осаждения — около 650 °C, поэтому для уменьшения температурного удара для high-k-диэлектриков все же используется TiN. TiN, осажденный непосредственно на high-k-диэлектрик, не обеспечивает необходимых характеристик транзистора.

Способность к травлению TaN, физически осажденному из газовой фазы (PVD), изменяется в зависимости от его кристалической микроструктуры [4]. Как установлено методом рентгеновской дифракции, первоначально аморфный TaN кристаллизуется при температурах выше 500 °С. Кристаллизация приводит к более низкому удельному сопротивлению (обычно уменьшается до 13 %) и более низкой скорости травления в плазме (уменьшение до 24 %), при этом проявляется микронеоднородность профиля травления. Травление металлических затворов из TaN представляет весьма сложную задачу вследствие жестких требований, предъявляемых к процессу формирования затвора: вертикальный профиль затвора должен иметь угол наклона боковой стенки не менее 85°...88°, селективность к подзатворному high-k-диэлектрику с высоким значением константы диэлектрической проницаемости должна быть не менее 150, неоднородность травления по площади пластины не более ±3 %.

Травление стека затвора фоторезист/нижнее антирефлективное покрытие (BARC)/SiO₂/TiN/TaN/HfO₂ на подложке Si представляет многостадийный процесс:

1) перенос топологического рисунка с фоторезистивной маски на жесткую маску SiO₂; 2) формирование стека затвора по топологии жесткой маски;

3) формирование подзатворного диэлектрика по топологии затвора.

Данный процесс включает в себя следующие операции:

- травление BARC;
- тримминг фоторезиста;
- бромирование фоторезиста (обработка, закрепление края линии фоторезиста);
- травление жесткой маски (ЖМ) SiO₂;
- удаление фоторезиста;
- травление TiN;
- травление TaN;
- травление подзатворного high-k-диэлектрика HfO₂. Критичными операциями являются травление

ТаN селективно к HfO_2 (так как толщина HfO_2 составляет единицы нанометра) и последующее травление подзатворного диэлектрика HfO_2 с высокой селективностью относительно Si.

Нами разработан метод, который позволяет сократить число стадий и объединить стадию формирования стека затвора по топологии жесткой маски со стадией формирования подзатворного диэлектрика по топологии затвора. Уникальность нового метода заключается в травлении структуры стека затвора — фоторезист/BARC/SiO₂/TiN/TaN/HfO₂ в едином технологическом цикле. Данное новшество позволяет избавиться от критичной операции высокоселективного травления TaN относительно HfO₂. К тому же коммерческий выпуск продукции массового производства накладывает ряд своих специфических требований, таких как время производства и себестоимость. Данный метод позволяет существенно понизить время формирования структуры затвора за счет отсутствия дополнительных транспортировок пластин между операциями травления, поскольку разработанный нами процесс позволяет формировать структуру стека затвора фоторезист/BARC/SiO₂/TiN/TaN/HfO₂ в едином цикле в реакторе высокоплотной плазмы. Наш метод позволяет уменьшить на 7 число транспортировок для одной пластины при формировании стека затвора в едином цикле, что в свою очередь ведет к уменьшению процента брака, времени простоя оборудования и соответственно себестоимости.

Плазмохимическое травление осуществляется в реакторе трансформаторно-связанной плазмы (TCP). Одним из наиболее важных условий успешного процесса травления стека затвора является правильный выбор газовой смеси. Рассмотрим имеющиеся сообщения относительно травления TaN в Cl₂ или Cl₂/N₂ [6], SF₆ [7], Cl₂/SF₆/Ar [8] и HBr плазмах [9]. Основным недостатком предложенных составов является низкая селективность к Si, даже если они могут быть полностью селективны к high-k-материалам. Рассмотрим предпосылки использования предлагаемых составов.

Плазма на основе химии фтора низкоселективна к Si и к тому же имеет недостаточную селективность к оксиду кремния, который используется как жесткая маска. Плазма чистого Cl₂ демонстрирует высокую селективность относительно подзатворного диэлектрика HfO₂ и жесткой маски SiO₂, но низкую селективность относительно Si, что может привести к повреждению сток-истоковых областей. К тому же применение плазмы Cl₂ потребует дополнительную стадию вскрытия окисида тантала Ta_2O_5 , которая формируется на поверхности TaN. Кроме того, травление TaN в Cl₂ сопровождается сильной микронеоднородностью в слое TaN, проявляющейся в образовании микроотверстий. Плазма HBr имеет значительно более низкую скорость травления TaN по сравнению с хлорсодержащей плазмой. Плазма чистого BCl3 демонстрирует низкую селективность относительно SiO₂ и большинства подзатворных high-k-диэлектриков, но высокую селективность относительно подложки Si. Необходимость удаления подзатворного high-k-диэлектрика приводит к мысли, что травление TaN в BCl₃ может быть совмещено с последующим удалением подзатворного high-k-диэлектрика селективно к подложке Si в едином цикле формирования структуры металлического затвора. Однако негативным фактором при травлении нитрида тантала в плазме BCl₃ является значительное боковое подтравливание профиля (рис. 1, см. третью сторону обложки). Это приводит к разбросу геометрических параметров микрорельефа и, как следствие, характеристик элемента ИС.

Для реализации процесса плазмохимического формирования стека затвора фоторезист/BARC/SiO₂/TiN/TaN/HfO₂ в едином цикле и для изучения механизма изменения профиля затвора TaN использовалось промышленное оборудование с современным реактором трансформаторносвязанной плазмы. LAM Research 2300 Versys представляет собой реактор трансформаторно-связанной плазмы с раздельным управлением мощностью источника плазмы и источника смещения на подложку диаметром 200 мм. Конструктивные особенности реактора и комплекс высокоточного технологического оснащения установки обеспечивают необходимую равномерность по площади пластины и воспроизводимость результатов и условий процесса от пластины к пластине. Платформа (рис. 2)

Рис. 2. Общий вид установки LAM Research 2300

состоит из одного атмосферного транспортного модуля и одного вакуумного транспортного модуля, что дает возможность установить несколько типов реакторов. Транспортные модули соединены между собой вакуумными шлюзами. Пластины подаются в установку из лотов, в которых они содержатся. Конструкция платформы позволяет установить сразу две кассеты для увеличения производительности. Каждая кассета вмещает в себя 25 пластин.

Реактор представляет собой цилиндрическую камеру из анодированного алюминия, покрытого слоем керамики. Сверху камеры находится цилиндрическая съемная крышка из анодированного алюминия, также покрытого слоем керамики. Температура стенок камеры поддерживается постоянной и равна 60 °C, чтобы предотвратить осаждение полимера на стенках реактора. На верху крышки находится кварцевое окно. Оно непосредственно касается стенок камеры. Датчик, определяющий температуру, расположен в центре кварцевого окна. Плазма возбуждается подачей ВЧ мощности на антенну, лежащую на кварцевом окне, от генератора с рабочей частотой 13,56 МГц (рис. 3, см. третью сторону обложки). В качестве подложкодержателя используется электростатический прижим, охлаждаемый гелием. Гелий вводится под пластину с постоянным давлением. Уплотняющая резинка на краях подложкодержателя препятствует поступлению гелия в реактор, исключая влияние на параметры процесса. Газы в реактор вводятся из душевого отверстия в центре кварцевого окна. Конструкция камеры позволяет подсоединить одновременно 12 газовых линий. Для достижения вакуума используется турбомолекулярный насос. Для откачки газов в центре на дне расположено отверстие, обеспечивающее равномерное удаление продуктов реакций и оставшихся технологических газов, которые выбрасываются в скрубберы для нейтрализации. Для управления энергией ионов на подложкодержатель подается ВЧ мощность от другого генератора, идентичного генератору на верхнем электроде. Реактор снабжен детектором, позволяющим записывать эмиссионные спектры. Спектры записываются на высоте 10...20 мм от пластины в диапазоне 200...900 нм. Пластина подается в реактор роботом без развакуумирования камеры через шлюз.

Ниже мы предлагаем результаты проведенных нами исследований в международном центре микроэлектроники IMEC (Бельгия). По результатам этих исследований был получен патент на процесс формирования металлического затвора TaN с одновременным сквозным травлением подзатворного диэлектрика без изменения параметров конструкторской топологии и без подтравливания нижележащего монокристаллического Si.

Добавление N_2 или O_2 к плазме BCl_3 может значительно изменить механизм травления TaN через измененный состав защитной пленки на боковых

Рис. 4. Скорость травления TaN и скорость осаждения пленки на поверхность подложки Si для различных составов плазмы (5 $\%O_2$ и 5 $\%N_2$)

Относительная поверхностная концентрация элементов на поверхности TaN, измеренная методами XPS. Концентрация O_2 и N_2 в плазме BCl₃ составляет 5 %

Drawaum	Поверхностная концентрация, %							
Элемент	TaN	BCL ₃	BCl ₃ /O ₂	BCl ₃ /N ₂				
Ta B Cl N O C	35,6 0 20,2 34,5 9,7	<2 48 30,6 0 12 7,3	19,7 14,9 4,9 16,5 36,9 7	<2 43,1 18 6,8 23,7 6,5				

стенках металлических затворов (рис. 4). Чистая плазма BCl₃ осаждает богатую хлором пленку B—Cl, которая реагирует с TaN и осуществляет его боковое подтравливание (рис. 5). Добавление N₂ изменяет состав пленки от B-Cl до B-N, формируя пассивирующую пленку, которая приводит к прямому или наклонному профилю TaN в зависимости от концентрации N₂ (рис. 6). Добавление O₂ (до 30 %) подавляет формирование BCl-содержащей пленки на боковой стенке (рис. 7), атомы кислорода замещают хлор, приводя к формированию соединений ВОх, через образование промежуточных продуктов, например, BOCl₃, следовательно, не происходит боковой атаки TaN реактивными частицами Cl от пленки, сформированной на боковой стенке, приводя к прямому профилю TaN. Таким образом, введение азота и кислорода в плазму BCl₃ позволяет контролировать механизм поверхност-

Рис. 5. Структура затвора SiO₂/TiN/TaN, протравленного в плазме чистого BCl₃: a — схема образования «впадины» через пассивирующую пленку на боковой стенке; δ — поперечное сечение (фотография SEM)

Рис. 6. Структура затвора SiO₂/TiN/TaN, протравленного в плазме BCl₃/5 %N₂: a — схема пассивации через пленку на боковой стенке; δ — поперечное сечение (фотография SEM)

ной реакции и найти пути контроля профиля при травлении затвора TaN. Важным заключением является то, что в плазме чистого BCl₃ осаждается реактивная хлорсодержащая пленка, которая "подтравливает" боковые стенки затвора TaN (см. таблицу). В плазме N₂/BCl₃ также образуется пассивирующая пленка с меньшим содержанием хлора, и профиль затвора может быть прямой или наклонный в зависимости от концентрации N₂. В этом случае концентрация хлора не достаточна для подтравливания затвора. В плазме O₂/BCl₃ образование пленки не было замечено, бор вступает в реакцию с кислородом, образуя летучие продукты реакции ВОх, профиль затвора прямой.

Таким образом, механизм осаждения пассивирующей пленки на боковой поверхности структуры затвора TiN/TaN/HfO₂ играет важную роль в формировании прямого профиля травления структуры затвора в реакторе LAM Research 2300 Versys, который в настоящее время является одним из наиболее используемых технологических маршрутах КМОП СБИС на пластинах 200 и 300 мм. Высокая концентрация активных частиц Cl в пассивирующей пленке на боковой поструктуры верхности затвора TiN/TaN/HfO₂ является одной из основных причин формирования искаженного профиля, а именно впадины на боковой поверхности TaN структуры затвора TiN/TaN/HfO₂. Как результат, наблюдались критические отклонения процесса травления структуры металлического затвора TiN/TaN/HfO2. В данной работе для определения относительных концентраций частиц в плазме BCl₃/O₂/N₂ был использован метод оптической эмиссионной спектроскопии. Для достижения воспроизводимого процесса травления необходимо контролировать концентрацию активных частиц хлора в пассивирующей пленке на боковой поверхности струк-

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 -

туры затвора $TiN/TaN/HfO_2$ путем изменения потоков кислорода O_2 или азота N_2 .

* * *

В ходе проведенных нами исследований совместно с международным исследовательским центром микроэлектроники IMEC (Бельгия), был изучен процесс реактивно-ионного травления структуры затвора TiN/TaN/HfO₂ с минимальными размерами до 45 нм на пластинах диаметром 200 мм в реакторе высокоплотной плазмы LAM Research 2300 Versys.

Впервые был разработан процесс высокоселективного травления структуры металического затвора TiN/TaN/HfO₂ относительно кремневой подложки с проектными нормами до 45 нм в одном цикле при одном и том же составе газовой смеси, позволяющий получить профиль затвора с заданными свойствами. Были изучены закономерности формирования профиля травления TaN структуры затвора TiN/TaN/HfO2 с проектными нормами до 45 нм и воспроизводимости процесса от пластины к пластине при целенаправленном изменении параметров травления, таких как состав газовой среды, давление, ВЧ мощность, потенциал смещения на пластине. Разработаны практические рекомендации по устранению бокового подтравливания TaN структуры затвора TiN/TaN/HfO₂. На основе этих рекомендаций создан рецепт травления, позволяющий формировать структуру металлического затвора с заданными параметрами с высокой воспроизводимостью результатов от пластины к пластины диаметром 200 мм.

Разработанный и запатентованный нами процесс формирования металлического затвора TaN с одновременным, сквозным травлением подзатворного диэлектрика без изменения параметров конструкторской топологии и без подтравливания нижележащего монокристаллического Si может стать базой для создания КМОП-маршрутов уровня технологии 45...32 нм с металлическим затвором в России.

Авторы выражают благодарность компании LAM Research в оказании содействия в подготовке этой работы.

Список литературы

1. Schaeffer J. K., Samavedam S. B., Gilmer D. C., Dhandapani V., Tobin P. J., Mogab J., Nguyen B.-Y., White B. E., Dakshina-Murthy S., Rai R. S., Jiang Z.-X., Martin R., Raymond M. V., Zavala M., La L. B., Smith J. A., Garcia R., Roan D., Kottke M., and Gregory R. B. Physical and electrical properties of metal gate electrodes on HfO₂ gate dielectrics // J. Vac. Sci. Technol. 2003. B 21.1.

2. Yu H. Y., Ren C., Yeo Y.-C., Kang J. F., Wang X. P., Ma H. H. H., Li M.-F., Chan D. S. H., Kwong D.-L. Fermi Pinning-Induced Thermal Instability of Metal-Gate Work Functions // IEEE Electron Device Letters. 2004. Vol. 25, N 5.

3. Lee B. H., Choi R., Kang L., Gopalan S., Nieh R., Onishi K., Jeon Y., Qi W.-J., Kang C. and Lee J. C. Characteristics of TaN gate MOSFET with ultrathin hafnium oxide // IEEE. 2000. 8A–12A.

4. Shamiryan D., Paraschiv V., Tökei Z., Beckx S., and Boullart W. Influence of TaN Gate Electrode Microstructure on Its Dry Etch Properties // Electrochemical and Solid-State Letters. 2006. 9 (8). G272–G275.

5. URL: http:// www.lamrc.com

6. Jung K. B., Lambers E. S., Childress J. R., Pearton S. J., Jeanson M., and Hurst A. T. Cl2-Based Inductively Coupled Plasma Etching of NiFe and Related Materials // J. Electrochem. Soc. 1998. 145. P. 4025.

7. Smith B. W., Fonseca C., Zavyalova L., Alam Z., and Bourov A. Plasma reactive ion etching of 193 nm attenuated phase shift mask materials // J. Vac. Sci. Technol. 1997. B 15. P. 2259.

8. Shin M. H., Na S.-W., Lee N.-E., Oh T. K., Kim J., Lee T., and Ahn J. Dry Etching of TaN/HfO2 Gate Stack Structure by Cl₂/SF₆/Ar Inductively Coupled Plasma // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. Part 1. 44. P. 5811.

9. Hwang W. S., Chen J., Yoo W. J., Bliznetsov V. Investigation of etching properties of metal nitride/high-k gate stacks using inductively coupled plasma // J. Vac. Sci. Technol. 2005. B 23. P. 964.

Элементы МНСТ

УДК 621.31:535.215

А. П. Смахтин, ст. науч. сотр., Р. К. Чуян, д-р техн. наук, гл. науч. сотр., e-mail: kaf208@mail.ru, Центр информационных технологий в проектировании РАН, г. Одинцово, Московская область

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ ПРИ МОНОХРОМАТИЧЕСКОМ ОБЛУЧЕНИИ

Поступила в редакцию 10.01.2012

Приводятся результаты экспериментального исследования рабочих параметров кремниевых фотоэлектрических преобразователей энергии (ФЭП) при монохроматическом облучении с длинами волн 0,54, 0,6, 0,87, 0,94 мкм и при рабочих температурах ФЭП 300 К и 350 К. Полученные данные достаточно хорошо подтверждают полученные ранее теоретические оценки.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь энергии, монохроматическое электромагнитное излучения, высокая эффективность

Одним из элементов системы беспроводной передачи энергии в космическом пространстве с помощью сфокусированного лазерного излучения являются приемники-преобразователи энергии лазерного излучения в электрическую энергию. В качестве таких приемников целесообразно использовать стандартные полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи энергии (ФЭП), являющиеся основой современных солнечных батарей. При этом использование монохроматического лазерного излучения позволит существенно увеличить эффективность ФЭП.

В системах беспроводной передачи энергии с помощью сфокусированных пучков электромагнитного излучения для решения различных задач в условиях космического пространства лазерное излучение предпочтительнее СВЧ диапазона из-за значительно лучших массогабаритных параметров системы излучения и приема энергии. В настоящее время при наличии значительного числа работ, посвященных разработке теоретических аспектов использования ФЭП в качестве приемников-преобразователей энергии лазерного излучения, число экспериментальных работ крайне мало. Вместе с тем, дальнейшее продвижение в области создания и использования таких приемников в системах беспроводной передачи энергии требует проведения прямых экспериментов. В связи с этим был проведен модельный эксперимент по определению рабочих параметров ФЭП при монохроматическом облучении. Выбор модельной схемы эксперимента позволил использовать маломощные оптические излучатели при выполнении условий моделирования штатных параметров работы системы в космосе.

Эксперимент по исследованию рабочих параметров ФЭП, облучаемых монохроматическим электромагнитным излучением, направлен, прежде всего, на исследование зависимости коэффициента полезного действия (КПД) ФЭП от длины волны излучения и рабочей температуры ФЭП. Эти зависимости следуют из экспериментально полученных вольт-амперных характеристик ФЭП при различных длинах волн излучения и температурах приемников-преобразователей.

Анализ расчетных значений КПД кремниевых ФЭП в зависимости от длины волны облучения и плотности мощности монохроматического излучения показал, что в режиме радиационного охлаждения панели ФЭП на фиксированной длине волны излучения λ такие параметры ФЭП, как рабочая температура *T*, ширина запрещенной зоны кремниевого ФЭП ΔE , КПД и удельная электрическая мощность с единицы поверхности ФЭП являются функциями плотности мощности облучения. Более того, существует оптимальное значение плотности мощности облучения, при которой удельная электрическая мощность с единицы площади ФЭП максимальна. Для кремниевых ФЭП этот параметр составляет примерно 3 кВт/м².

При выборе параметров проведения эксперимента эти расчетные значения рабочих параметров ФЭП были приняты в качестве исходной информации.

Эксперимент проводился на четырех длинах волн с использованием различных типов монохроматических излучателей:

 лазер с длиной волны λ = 0,54 мкм и мощностью излучения

N = 10 MBT;

лазер с длиной волны λ = 0,65 мкм и мощностью излучения
 N = 10 м Рт;

N = 10 MBT;

 светодиод с длиной волны λ = 0,86 мкм и мощностью излучения

N = 25 MBT;

• светодиод с длиной волны $\lambda = 0,94$ мкм и мощностью излучения

N = 25 MBT.

Плотность мощности излучения всех перечисленных излучателей составляла 800...1000 Вт/м², что соответствует нижней границе плотности мощности излучателей, принятых в упомянутых выше теоретических расчетах. Необходимо отметить, что это обстоятельство являлось критерием выбора экспериментальных излучателей по мощности и позволило проводить модельный эксперимент при условии равенства экспериментальных и расчетных плотностей мощности излучения. При этом появилась возможность использовать маломощные излучатели с относительно небольшим пятном излучения диаметром 4...5 мм.

Геометрические размеры прямоугольного кремниевого элемента Φ ЭП, на котором проводились эксперименты, составляли 20 × 30 мм. Учитывая, что размер пятна, создаваемого излучателями, существенно меньше характерных размеров экспериментального образца ФЭП, сначала был проведен методический эксперимент. Целью методического эксперимента являлось экспериментальное определение зависимости поведения вольт-амперной характеристики ФЭП от положения пятна на поверхности образца ФЭП. Эксперимент показал, что вольт-амперная характеристика ФЭП практически не зависела от этого параметра, что значительно упростило проведение модельного эксперимента.

Эксперимент проводился по следующей схеме. Устанавливался прибор монохроматического излучения в такое положение, чтобы освещаемое пятно совпадало с геометрическим центром ФЭП. С помощью термопары фиксировалась температура ФЭП в течение всего периода определения параметров вольт-амперной характеристики. Эксперимент проводился при двух температурных режимах: $T_1 = 300$ К и $T_2 = 350$ К. Разогрев ФЭП осуществлялся с помощью мощной электрической лампы накаливания.

Из приведенных графиков вольт-амперных характеристик (рис. 1—8) видно, что при фиксированной длине волны излучения λ происходят существенные изменения вольт-амперной характеристики. С ростом температуры ФЭП токи короткого замыкания снижаются, и ЭДС элемента ФЭП

T = 350 K

также падает. Характер этих кривых и ЭДС находятся в хорошем соответствии с поведением вольтамперных характеристик (ВАХ) кремниевых ФЭП при их облучении солнечным светом.

Сравнение вольт-амперных характеристик, полученных при фиксированной температуре, но при различных длинах излучения λ показывает, что с увеличением длины волны λ от 0,54 мкм до 0,94 мкм токи короткого замыкания и ЭДС монотонно возрастают, что свидетельствует о повышении эффективности процесса преобразования ФЭП. Вольт-амперные характеристика позволяют определить режим максимальной мощности и, в конечном итоге, эффективность процесса преобразования энергии монохроматического излучения в электрическую энергию с помощью кремниевых ФЭП.

В результате обработки полученных вольтамперных характеристик были получены следующие значения КПД ФЭП при монохроматическом облучении (табл. 1).

При этом необходимо отметить, что в проведенных экспериментах из-за относительно малых мощностей используемых излучателей порядка 10 мВт не происходит нагрева Φ ЭП, и в этом смысле наш эксперимент несколько отличается от

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 -

' = 350 K

0

200

Рис. 6. ВАХ ФЭП при $\lambda = 0,86$ мкм, мощность светодиода 25 мВт,

400

600

U, MB

расчетных кривых, где рабочая температура $\Phi \Im \Pi$ являлась функцией мощности излучателя. Это обстоятельство несколько затрудняет сравнительный анализ расчетных и экспериментальных параметров ФЭП. В наших экспериментах рабочая температура задавалась как независимый параметр и, тем самым, мы имели возможность выбрать две зависимости расчетного КПД от длины волны λ при температуре ФЭП T = 350 К и при T = 420 К. Такой

Экспериментальные значения КПД (в %) кремниевого ФЭП в зависимости от температуры преобразователя Tи длины волны монохроматического излучения λ

Температура ФЭП, К	Длина волны излучения λ, мкм							
	0,54	0,65	0,86	0,94				
300 350	26,5 15,0	30,8 13,3	35,3 21,5	24,5 11,2				

Таблица 2

Таблица 1

Экспериментальные значения КПД (в %) кремниевого ФЭП в зависимости от плотности мощности облучения и длины волны лазера при температуре преобразователя T = 83 K [8]

Длина волны излучения	Плотность мощности монохроматического излучения, Вт/м ²									
λ, мкм	20	10 ²	$5 \cdot 10^{2}$	10 ³	$5 \cdot 10^{3}$	10 ⁴				
0,514 0,808	11 20	18 28	24 45	28 48	29 49	28 44				

выбор расчетных температур обусловлен тем, что в большей степени, чем другие, соответствует нашим экспериментальным температурам $T_1 = 300$ K и $T_2 = 350$ K.

Анализ полученных значений КПД ФЭП в зависимости от длины излучения λ показывает, что при переходе от $\lambda = 0.86$ мкм к $\lambda = 0.94$ мкм происходит некоторое снижение КПД ФЭП, что коренным образом отличается от расчетных значений КПД в этом диапазоне длин волн. Теория предсказывала монотонный рост КПД ФЭП при увеличении λ вплоть до значений 1,06 мкм при ширине запрещенной зоны кремниевого $\Phi \Im \Pi \Delta E =$ = 1,12 эВ. Этот факт требует дальнейшего изучения и проведения дальнейших экспериментальных исследований в данном диапазоне длин волн. Возможно, ширина запрещенной зоны образца ФЭП несколько отличается от паспортного и, кроме того, при проведении контрольных экспериментов необходимо экспериментально контролировать мощность излучателя, проверяя тем самым паспортные данные.

Сравнение полученных экспериментальных данных в модельном эксперименте удовлетворительно соответствуют эксперименту, приведенному в [8]. В этом эксперименте кремниевый ФЭП облучался при температуре T = 83 К, что соответствует температуре на поверхности Луны. Видно, что наши экспериментальные значения КПД достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями работы [8], если принять во внимание несоответствие рабочих температур (табл. 2).

В заключение необходимо отметить, что проведенные эксперименты достаточно хорошо подтверждают расчетные характеристики. Из сравнения следует, что оптимальной длиной волны монохроматического излучения λ для кремниевых ФЭП является длина волны порядка 1 мкм для получения максимального КПД и максимальной плотности электрической мощности с единицы поверхности ФЭП.

Список литературы

1. Андреев В. М., Грилихес В. А., Румянцев В. Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, Ленинград. отд., 1989. 308 с.

2. Квасников Л. А., Латышев Л. А., Пономарев-Степной Н. Н. и др. Теория и расчет энергосиловых установок космических летательных аппаратов. М.: Изд. МАИ, 2001. 480 с.

3. Bourgasov M. P., Kvasnikov L. A., Smakhtin A. P., Tchuyan R. K., Tolyarenko N. V. Conception of the Centralized Power Supply for Spacecraft Proc. of 31st Intersociety Energy

УДК 621.865.8

- Е. А. Вопилкин, вед. технолог, e-mail: vopilkin@ipm.sci-nnov.ru,
- А. Ю. Климов, вед. технолог,
- В. В. Рогов, вед. инж.-технолог,
- И. Ю. Шулешова, вед. инж.-технолог,
- Д. А. Пряхин, канд. хим. наук, науч. сотр.,
- С. А. Гусев, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
- Е. В. Скороходов, мл. науч. сотр.,

В. И. Шашкин, д-р физ.-мат. наук, зам. дир-ра, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН), Н. Новгород

МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЙ ТУННЕЛЬНЫЙ ДАТЧИК ΔΛЯ ΒИБРОАКСЕЛЕРОМЕТРА

Поступила в редакцию 08.02.2012

Продемонстрирована возможность создания микроэлектромеханического туннельного датчика, не имеющего системы поддержания неизменной ширины туннельного зазора с петлей обратной связи по току. Туннельный зазор имеет ширину менее 10 нм и стабилен во времени при нормальных условиях. Датчик может быть использован в конструкции виброакселерометра, где линейные ускорения меняют взаимное положение подвижных микроконтактов и регистрируются за счет сильной зависимости туннельного тока от расстояния. Датчик изготовлен на основе структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) с помощью планарной технологии. Эксперимент показал, что на частотах до 3,17 кГц разрешающая способность акселерометра не хуже 2,221 g/ $\Gamma u^{1/2}$. Частота низшей моды механических колебаний датчика по оцен-

Conversion Engineering Conference, IECEC 96, #96265, Washington, D.C., USA. 1996. Vol. 1. P. 19–24. 4. Bourgasov M. P., Kvasnikov L. A., Smakhtin A. P., Tchuyan R. K., Tolyarenko N. V. Conception of Spacecraft Centralized Power Supply, IEEE Aerospace and Electronics Systems Magazine. 1997. Vol. 12, N 10. P. 3–7.

5. Земсков В. С., Раухман М. Р., Шалимов В. П., Смах-тин А. П., Чуян Р. К., Саввин В. Л., Реш Г. Ф. Концепция космической системы для высоких технологий в условиях предельно низкой гравитации // Поверхность. 2004. № 6. C. 40-44.

6. Lendis G. A. Space Power by Ground-Based Laser Illumination // IEEE Aerospace and Electronics Systems Magazine. 1993. Vol. 40, N 10. P. 1893–1895.

7. Зверьков А. Н., Смахтин А. П., Чуян Р. К. Рабочие параметры фотоэлектрических преобразователей энергии в качестве приемников монохроматического излучения // Сб. науч. тр. «Научная сессия МИФИ-2008». Москва, 2008. Т. 5. C. 82-83.

8. Yugami H., Kanamori Y., Naito H., Itagaki H. Efficiencies of photovoltaic cell receivers for laser power transmission under the Lunar environment // Proc. of 33rd Intersociety Engineering Conference on Energy Conversion, IECEC-98-378. 1998.

9. Jain R. K. Calculated Performance of Indium Phosphide Solar Cells Under Monochromatic Illumination // IEEE Transaction on Electron Devices. 1993. Vol. 40, N 10. P. 1893-1993.

кам составляет несколько мегагерц, и ее снижение за счет увеличения инерциальной массы приведет к повышению разрешающей способности.

Ключевые слова: МЭМС, акселерометр, туннельный ток

Введение

Известно, что экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния может быть использована для измерений малых взаимных перемещений контактов. В последние годы появился ряд работ, использующих этот эффект для создания сверхчувствительных туннельных акселерометров [1-6]. Основным фактором, ограничивающим чувствительность туннельных акселерометров, являются шумы фликкерного и термомеханического происхождения [7]. Принципиальной особенностью существующих туннельных акселерометров является наличие активной системы поддержания туннельного зазора с петлей обратной связи по току. В обычных условиях характерное расстояние между туннельными контактами составляет 1 нм, ток — 1 нА при напряжениях порядка 1 В. Для обнаружения модуляции тока такого значения требуется предусилитель, расположенный вблизи туннельного промежутка, для минимизации шумов и наводок. В работе [8] высказывалось предположение о возможности изготовления системы с более или менее подвижными друг относительно друга контактами, стабильно сохраняющими режим протекания туннельного тока без дополнительного устройства сближения/разведения контактов и системы обратной связи. Можно ли сделать такие контакты сколько-нибудь подвижными друг относительно друга, сохранив при этом характер токопереноса, чувствительность к вибрации и стабильность в нормальных условиях (акустические шумы, термодрейф вследствие вариаций и градиентов температуры и пр.) оставалось неясным. В то же время в работе [8] было показано, что при функционировании макроразмерного (размерами в несколько миллиметров) датчика в эмиссионном режиме при напряжениях смещения ≤100 В через контакты могут протекать токи ~100 нА. Характерные расстояния между контактами при этом ~100 нм. Такой рабочий режим без особых мер предосторожности сохраняется долгое время (десятки минут) при отключении сигнала обратной связи. Было также высказано предположение, что в случае миниатюризации подобной системы влияние термодрейфов будет снижаться пропорционально линейным размерам датчика, и появится принципиальная возможность изготовления туннельного датчика акселерометра без обратной связи. Дальнейшая миниатюризация возможна при переходе к микроэлектромеханическим системам (МЭМС), которые изготовляют, как правило, с помощью планарной технологии и селективного травления [9].

Основной задачей данной работы является проверка перечисленных предположений.

Изготовление МЭМС-структуры с туннельным зазором

Устройство МЭМС было изготовлено из стандартной пластины кремний-на-изоляторе (КНИ) с толщиной слоя кремния и слоя оксида кремния по 1 мкм. Последовательность формирования МЭМСструктуры показана на рис. 1. Сначала на поверхности структуры методом фотолитографии был сформирован фоторезистивный рисунок структуры в виде моста длиной 20 мкм и шириной 3 мкм между двумя квадратными площадками со сторо-

Рис. 1. Последовательность формирования МЭМС структуры датчика:

 $a - формирование рисунка фоторезистивной маски для травления в плазме; <math>\delta -$ плазмохимическое травление верхнего слоя кремния в смеси SF₆ и CHF₃; e - травление фоторезиста в кислородной плазме; e - селективное жидкостное травление слоя окиси кремния в растворе HF; $\partial -$ разрезание балки сфокусированным ионным пучком; e - нанесение слоя Pt толщиной 50 нм

ной 0,5 мм. По бокам моста имелись квадратные выступы размерами 3 мкм. Затем в этой фоторезистивной маске было проведено плазмохимическое травление верхнего слоя кремния в смеси SF₆ и CsHF₃. После этого фоторезистивная маска была удалена в кислородной плазме. Затем было проведено селективное вытравливание жертвенного слоя оксида кремния из-под балки в растворе плавиковой кислоты. Изображение структуры на этой стадии получено в сканирующем электронном микроскопе Karl Zeiss Supra 50VP и приведено на рис. 2, a.

После этого полученные мосты были разрезаны поперек с помощью сфокусированного ионного пучка (*focused ion beam* — FIB) на установке Karl Zeiss Neon 40 EsB. На рис. 2, *б* и 2, *в* показан вид разреза.

Далее на структуру методом магнетронного распыления был нанесен слой платины толщиной 50 нм. На рис. 2, *г* показан вид разреза после напыления металла. Платина была выбрана в качестве материала покрытия по причине ее химической стабильности в контактах. Другие материалы контактов при работе на воздухе могут подвергаться анодному окислению, что приводит к нестабильности тока и возможной деградации туннельного контакта.

Показанная на рис. 2 форма микроконсоли не является оптимальной для достижения максимальной виброчувствительности и выбрана из соображений простоты изготовления. Она учитывает, что консоли должны иметь различные резонансные частоты низшей моды механических колебаний, чтобы смещаться друг относительно друга при ускорении системы, меняя тем самым ширину зазора. Утолщения предназначены для понижения резонансной частоты механических колебаний. Задача оптимизации геометрии структуры должна решаться в ходе дальнейших работ по созданию датчиков в зависимости от конкретных требований к их характеристикам.

Для оценки частоты низшей моды полученной микроконсоли воспользуемся приближенной формулой для консоли с расширением на конце (Т-образной) [10]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3EI}{L^3(m_b + 0.2357m_a)}},$$
 (1)

Рис. 2. Изображение структуры, полученное в сканирующем электронном микроскопе Karl Zeiss Supra 50VP: *а* — до разрезания моста; *б* — и *в* — после разрезания моста (различаются масштабом); *г* — вид сверху после напыления платины

где
$$L = L_a + L_b/2$$
, $I = \frac{d_a t^3}{12}$; $m_a = d_a L_a t \rho$, $m_b = d_b L_b t \rho$;

 $E = 160 \ \Gamma \Pi a$ — модуль Юнга кремния; $\rho = 2330 \ {\rm kr/m}^3$; толщина консоли t = 1 мкм; длина консоли $L_a = 12$ мкм; длина расширения $L_b = 3$ мкм, ширина консоли $d_a = 1$ мкм; ширина расширения $d_b = 9$ мкм. Подставив эти данные в формулу (1), получим $f_0 = 2,5$ МГц. Это значение следует воспринимать как грубую оценку, так как формула написана для прямоугольной консоли с прямоугольным расширением, тогда как реальная консоль имеет более сложную форму.

Исследование характера токопереноса

Вольт-амперную характеристику (ВАХ) данной структуры измеряли с помощью прибора *Keithley*. Для исключения влияния тока утечек на результаты измерений было проведено измерение тока утечки на структуре с удаленной (сломанной) балкой. В отсутствие балки ток между контактными площадками не регистрировался на уровне 10^{-12} А. На рис. 3 показана ВАХ датчика в полулогариф-мических осях. Эта ВАХ представляет собой характеристику туннельного промежутка между платиновыми электродами, поскольку измеряемые токи много больше 10^{-12} А. По наклону этой ВАХ можно оценить расстояние между электродами. Для этого воспользуемся формулой для туннельного тока в плоскопараллельном контакте с учетом сил изоб-

Рис. 3. ВАХ туннельного промежутка датчика. Кружки — данные измерений, линия — расчет для ширины туннельного зазора 2,8 нм

ражения [11]. В удобных для расчета единицах плотность тока пропорциональна:

$$j \propto \frac{1}{\Delta s^2} \left\{ \varphi \exp\left[-1,025\Delta s \varphi^{1/2}\right] - (\varphi + V) \exp\left[-1,025\Delta s (\varphi + V)^{1/2}\right] \right\}, \quad (2)$$

где
$$\Delta s = s_2 - s_1; \ \varphi = \varphi_0 - \frac{V}{2s}(s_1 + s_2) - \frac{5.75}{s_2 - s_1} \times \ln\left(\frac{s_2(s - s_1)}{s_1(s - s_2)}\right), \ s_1 = \frac{6}{\varphi_0}, \ s_2 = s\left[1 - \frac{46}{3\varphi_0 s + 20 - 2Vs}\right] + s_1,$$

для $V < \varphi_0, \varphi_0 = 5,32$ эВ — работа выхода электрона из платины; *s* — ширина зазора в ангстремах. Подставляя в эту формулу значение *s* = 28 Å, получим ВАХ, показанную линией на рис. 3, наклон которой совпадает с наклоном измеренной ВАХ. Следовательно, ток в зазоре имеет туннельный характер, расстояние между электродами может быть оценено как 2,8 нм, что вполне соответствует характерной ширине туннельного зазора.

Исследование электромеханических свойств МЭМС

Полученный туннельный зазор может иметь чувствительность к вибрации за счет подвижности электродов. Подводящие проводники принимают электромагнитные наводки. В целях исключения

> возможности получения ложного сигнала от электромагнитной наводки из цепи питания вибростенда были проведены качественные измерения чувствительности датчика к вибрации. Для этого датчик приклеивали к поверхности металлического акустического резонатора звукового диапазона акустических колебаний. Проводилось ударное возбуждение механических колебаний в резонаторе путем нанесения по нему ударов стальным бойком. Ток фиксировался цифровым осциллографом. Характерный вид полученного сигнала показан на рис. 4. На рис. 5 показан спектр полученного сигнала. Видно, что ряд низших мод резонатора имеют резонансные частоты 2109 Гц, 4218 Гц и 5625 Гц соответственно.

> Количественные измерения порога обнаружения датчика проводили на экранированном вибростенде. Качество экранировки проверяли

путем изменения механического коэффициента связи датчика с вибростендом. В отсутствие механической связи сигнал отсутствовал. Для обеспечения механического коэффициента связи, близкого к единице, корпус датчика приклеивали к вибростенду. На рис. 6 показана картина сигнала, наблюдавшаяся на экране спектроанализатора. На низшей механической резонансной частоте вибростенда, равной 3,17 кГц, датчик имеет порог об-

Рис. 4. Сигнал, регистрируемый осциллографом, при ударном возбуждении механического резонатора

Рис. 5. Фурье-спектр колебаний механического резонатора

наружения около 2,221 g/Гц^{1/2} (напряжение смещения V = 0,657 В). Добротность этого резонанса $Q \approx 24$. Вне механических резонансов вибростенда сигнал был ниже уровня шумов. Приведенный порог обнаружения является характеристикой системы "датчик — измерительная система". Измерения чувствительности и уровня шумов проводили с помощью цифрового спектроанализатора без дополнительного малошумящего усилителя. Измерение раз-

> решающей способности датчика на более высоких частотах было невозможно ввиду ограничения, связанного с полосой усиления ≈ 10 кГц, что много ниже резонансной частоты самого датчика — 2,5 МГц, поэтому измерения на одной частоте 3,17 кГц вполне достаточно. Измерения на других резонансных частотах вибростенда, на которых сигнал также выше шума, не дают новой информации.

> Проведем сравнение с результатом, полученным в работе [8], используя простую модель акселерометра. В общем случае акселерометр является механической колебательной системой, оснащенной датчиком смещения. Представим ее как пружинный маятник с инерционной массой т, подвешенной на пружине жесткостью k. Датчиком смещения в нашем случае является туннельный зазор. Смещение инерционной массы регистрируется по изменению туннельного тока. Собственная частота такой системы определяется формулой

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{k/m}.$$
 (3)

При низкочастотном ускорении a инерционной массы m ее смещение x определяется условием равновесия ma = kx:

$$a = \frac{k}{m}x = \omega_0^2 x = 4\pi^2 f_0^2 x.$$
 (4)

Минимально измеримому смещению x_{\min} соответствует минимально измеримое ускорение a_{\min} :

$$a_{\min} = 4\pi^2 f_0^2 x_{\min}.$$
 (5)

Значение x_{\min} для нашего датчика определяется туннельным током и системой его регистрации, и от

НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, № 5, 2012 -

Рис. 6. Фурье-спектр сигнала при возбуждении вибростенда на частоте 3,17 кГц. Вставка — область спектра вблизи резонанса вибростенда

значений инерционной массы и жесткости пружины не зависит. Теперь представим себе ситуацию, когда мы увеличиваем инерциальную массу датчика, помещая на конец микроконсоли дополнительную точечную массу так, чтобы его резонансная частота стала равной $f_{01} = 4$ кГц. Используя полученные результаты измерений 2,221 g/Гц^{1/2} для $f_0 = 2.5$ МГц и формулу (5), получим разрешение $5.7 \cdot 10^{-6}$ g/Гц $^{1/2}$ для $f_{01} = 4 \, \kappa \Gamma$ ц. То есть, если уменьшить собственную частоту исследуемого МЭМС датчика до 4 кГц, то его разрешение увеличится до $5.7 \cdot 10^{-6}$ g/Гц^{1/2}. Эта оценка хорошо совпадает с разрешением туннельного датчика, полученным в работе [8] и равным 10^{-5} g/Гц^{1/2} на частоте 4 кГц. Следовательно, исследуемый МЭМС-датчик с таким же усилителем, что и в работе [8], имеет такой же туннельный промежуток, а различие в разрешении объясняется различием резонансных частот.

Заключение

Экспериментально продемонстрирована возможность создания микроэлектромеханического туннельного датчика для виброакселерометра без актуатора и обратной связи по току. Путем разрезания сфокусированным ионным пучком тонкого кремниевого моста с последующим напылением платины изготовлен образец датчика с подвижными туннельными микроконтактами. На частоте до 3,17 кГц разрешающая способность акселерометра не хуже 2,221 g/Гц^{1/2}. Частота низшей моды механических колебаний датчика находится в диапазоне нескольких мегагерц. Датчик изготовлен из стандартной пластины кремний-на-изоляторе и является совместимым с КМОП-структурами, что позволяет в перспективе добиться высокого уровня интеграции.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Дроздову за помощь в написании статьи.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, ГК 16.552.11.7007 и Программ Президиума РАН.

Список литературы

1. Dong H., Jia Y., Hao Y., Shen S. A novel out-of-plane MEMS tunneling accelerometer // Sensors and Actuators A. 2005. N 120. P. 360—364.

2. Шашкин В. И., Востоков Н. В., Вопилкин Е. А., Климов А. Ю., Волгунов Д. Г., Рогов В. В., Лазарев С. Г. О возможных

конструкциях датчиков туннельно-эмиссионных акселерометров // Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам / Под ред. П. П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 445—451.

3. Kordlar H. J., Rezazadeh G. Modeling Open-Loop MEMS Tunneling Accelerometer Based on Circular Plate // Sensors & Transducers Journal. 2007. Vol. 78, Iss. 4. P. 1083–1092.

4. Shashkin V. I., Vostokov N. V., Vopilkin E. A., Klimov A. Yu., Volgunov D. G., Rogov V. V., Lazarev S. G. High-Sensitivity Accelerometer Based on Cold Emission Principle // IEEE Sensors Journal., 2004. Vol. 4. N 2. P. 211–215.

5. **Daniel J. H., Moore D. F.** A microaccelerometer structure fabricated in silicon-on-insulator using a focused ion beam process // Sensors and Actuators. 1999. 73. P. 201.

6. Liu C.-H., Kenny T. W. A high-precision, wide-bandwidth micromachined tunneling accelerometer // J. of Micro-electromech. System. 2001. 10. P. 425.

7. **Gabrielson T. B.** Mechanical-thermal noise in micromachined acoustic and vibration sensors // IEEE Transactions on Electron Devices. 1993. **40.** P. 903.

8. Шашкин В. И., Востоков Н. В., Вопилкин Е. А., Климов А. Ю., Волгунов Д. Г., Рогов В. В., Лазарев С. Г. О возможных конструкциях датчиков туннельно-эмиссионных акселерометров // Микросистемная техника. 2003. № 5. С. 3—6.

9. Шашкин В. И., Вопилкин Е. А., Востоков Н. В., Климов А. Ю., Рогов В. В., Гусев С. А., Шулешова И. Ю. Изготовление микроконсолей и управление их изгибом // Микросистемная техника. 2004. № 9. С. 22—26.

10. **Chuang W.-H., Luger T., Fettig R. K., Ghodssi R.** Mechanical Property Characterization of LPCVD Silicon Nitride Thin Films at Cryogenic Temperatures // J. of MEMS. 2004. Vol. 13, N 5. P. 870–879.

11. **Simmons J. G.** Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film // J. Appl. Phys. 1963. N 34. P. 1793–1803.

Новости ФИАН

Обнаружены уникальные свойства наноостровковых металлических структур

Неожиданные и уникальные свойства наноостровковых металлических структур обнаружили сотрудники ФИАН. Среди этих свойств нелинейный характер проводимости и возможность изменять проводимость под действием предельно слабых электрических полей. А также колоссальная диэлектрическая проницаемость, превышающая проницаемость сегнетоэлектриков.

Одна из актуальных задач современной физики полупроводников связана с определением механизма переноса носителей заряда в легированных полупроводниках при гелиевых температурах. Общепринятая теория проводимости таких систем это теория прыжковой проводимости Шкловского и Эфроса. Согласно этим двум ученым, на способность переносить заряды в легированном полупроводнике при низких температурах влияет то, на каком расстоянии центры легирования находятся друг от друга, другими словами, важно, чтобы электрон имел возможность "перепрыгнуть" (протуннелировать) с одного центра на другой (при этом необязательно на ближайший). Сотрудники ФИАН Анатолий Болтаев и Федор Пудонин занимаются структурами из металлических островов на диэлектрических подложках, которыми могут быть стекло, какая-то керамика или даже обычная бумага или лавсановая пленка. Главное, чтобы поверхность была диэлектрическая и не идеально ровная, т. е. имела определенную шероховатость. Как оказалось, проводимость выращенных на таких подложках разупорядоченных систем из металлических наноостровов (толщиной от 5 до 15 Å и диаметром от 50 до 300-400 Å) при азотных и комнатных температурах так же как и в легированных полупроводниках с ростом температуры увеличивается (это означает, что проводимость носит диэлектрический характер).

"Мы начали смотреть электрические свойства наших структур и увидели, что теория Эфроса-Шкловского тут не работает. Тогда мы стали разбираться, что же там происходит. Итогом стали некоторые предположения, главное из которых это то, что металлические островки находятся не просто в нейтральном состояний, т. е. никак не заряжены, а в зависимости от температуры какая-то часть островков заряжена положительно, а какаято — отрицательно. В сумме получается ноль, но, тем не менее, какая-то часть островков заряжена, и это оказывается очень важным, поскольку проводимость связана с туннелированием носителей заряда от заряженных островков на нейтральные островки", — объясняет ведущий научный сотрудник ФИАН, доктор физ.-мат. наук Федор Пудонин.

Результатом наблюдения стала модель, уже подтвержденная экспериментально, согласно которой заряд островов играет главную роль в формировании физических свойств наноостровковых металлических структур. При этом то, из какого металла выполнены металлические острова — не так уж важно, физические свойства системы от этого не меняются (это могут быть ферромагнетики, например железо или кобальт, железо-никель — пермаллой, вольфрам, титан или другие материалы). По всей видимости, здесь играет роль геометрический фактор, т. е. размеры островов и то, на каком расстоянии они находятся друг от друга.

Первым обнаруженным свойством исследуемых систем, обусловленным зарядом островов, была фотопроводимость. Вообще говоря, фотопроводимость в металлах до этого не наблюдалась. Здесь же проводимость изменялась в зависимости от длины волны света, которым облучали систему.

"В справочниках каждому металлу присуща своя удельная проводимость. Это константа, которая не зависит ни от внешних сильных воздействий, ни от поля. У наших систем проводимость константой не является, она изменяется с возрастанием поля. Например, если приложить к системе электрическое поле, то проводимость начинает нелинейно возрастать и может меняться от нескольких процентов до 2—3 раз. Этот факт открывает большой прикладной аспект мы имеем систему, проводимостью которой можно управлять", — говорит Федор Пудонин.

Явление изменения проводимости структуры можно использовать, например, в системах кодирования или защиты ценных бумаг, произведений искусства, техники. Скажем, если взять две структуры — обычную металлическую и островковую — с одинаковым электрическим сопротивлением, то в электрическом поле эти структуры будут вести себя по-разному: проводимость обычной структуры — константа, а проводимость системы из металлических наноостровов будет зависеть от электрического поля.

Еще одно интересное свойство систем из металлических наноостровов на диэлектрической подложке — это гигантская диэлектрическая проницаемость. Неожиданно в этих структурах была обнаружена большая положительная низкочастотная диэлектрическая проницаемость (в металлах на низких частотах диэлектрическая проницаемость является отрицательной величиной). На сегодняшний день наибольшую диэлектрическую проницаемость имеют сегнетоэлектрическую лоницаемость имеют сегнетоэлектрическую лоницаемость на в исследуемых структурах она получилась на три порядка больше — до $10^7...10^8$.

"Наноостровковые и гранулированные системы, констатирует другой участник работы, старший научный сотрудник ФИАН, канд. физ.-мат. наук Анатолий Болтаев, — это новый класс искусственных материалов (метаматериалов), которые обладают рядом уникальных свойств — электрофизическими, магнитными, оптическими, фотоэлектрическими. У систем из металлических наноостровов проводимость начинает изменяться в предельно слабых электрических полях (40—50 В/см). У таких систем, безусловно, интересное практическое будущее".

По материалам АНИ "ФИАН-информ"

CONTENTS

Keywords: ELITE-process, metallic hydrogen, carbon nanotube, molecular dynamics

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofilaments), reinforcement degree, nanofiller geometry, ring-like structures

Deflection of the multi-layer graphene plate consisting of 15—100 layers is studied within the elasticity theory of the continuum media. The explicit dual parabolic-elliptic models are constructed, describing the propagation of Konenkov flexural edge wave in multi-layer graphene plates in the cases of different types of edge loading. These models well-approximate the exact solution of the aforementioned problem outside the vicinity of the applied force, and also near the edge. It can be noticed that with the growth of the layers amount for graphene plate, its strength also grows.

Keywords: flexural edge wave, multi-layer graphene, plate, Young's modulus, Poisson's ratio, flexural stiffness, frequency of the applied force, Kirchhoff theory of plate bending, parabolic equation, elliptic equation

It was established that the use of nanosized titanium and silicon powders while obtaining titanium disilicide during the self-propagating high-temperature synthesis in argon at Ti/Si mass ratio of 0,86 and in the presence of small mass of sulfur additions (0,001-0,005) allows to synthesize the nanostructured titanium disilicide with particles dispersion of 10-30 nm. That gives a good reason to use it as a catalyst for water decomposition in the visible light.

Keywords: mechanical activation, milling, titanium disilicide, nanosized powders of silicon and titanium, self-propagating high-temperature synthesis

Keywords: sol-gel technology, spinodal decomposition, nucleophilic growth

For foreign subscribers:

Journal of "NANO and MICROSYSTEM TECHNIQUE" (Nano- i mikrosistemnaya tekhnika, ISSN 1813-8586)

The journal bought since november 1999. Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev ISSN 1813-8586.

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: +7(499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru; http://novtex.ru/nmst/

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства

в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор Е. М. Патрушева. Корректор Т. В. Пчелкина

Сдано в набор 19.03.2012. Подписано в печать 23.04.2012. Формат 60×88 1/8. Заказ MC512.

Цена договорная Оригинал-макет ООО «Алвансел солюшнз».

Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 105120, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 5/7, стр. 2, офис 2.