

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 20. №1. 2018

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микроэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

Vol. 20, No. 1, 2018

The articles are published
in Russian and English



Январь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

Февраль

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28				

Март

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

Апрель

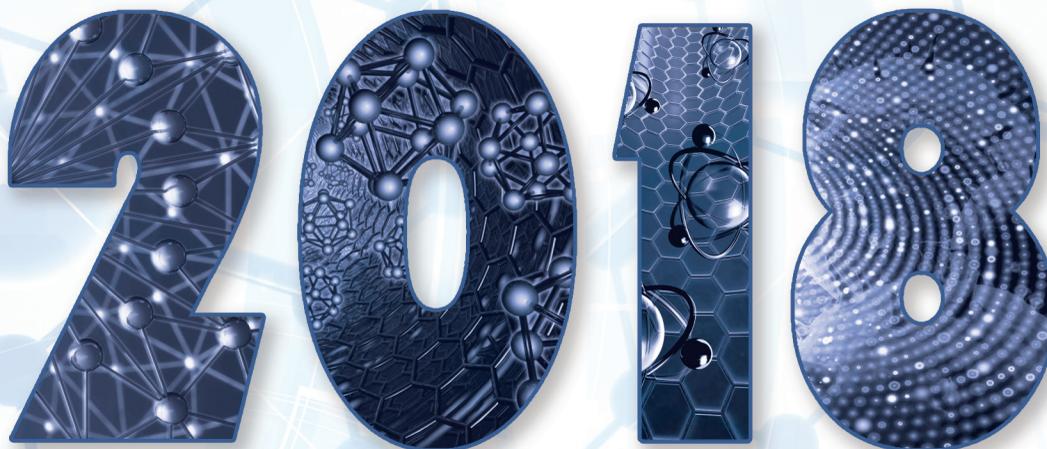
Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

Май

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

Июнь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	



Июль

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

Август

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

Сентябрь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

Октябрь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

Ноябрь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

Декабрь

Пн	Вт	Ср	Чт	Пт	Сб	Вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
					31	

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 20. № 1 ✧ 2018

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC и в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям:
01.04.00 — физика, 05.27.00 — электроника, 02.00.00 — химические науки.

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

Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н., проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания)

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Горнев Е. С., д.т.н., проф.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея)

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония)

Сантос Е. Ж. Р., PhD, Ful. Prof. (Бразилия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н.

Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Григорин-Рябова Е. В.

Чугунова А. В.

Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода)

Шетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Астахов Е. И., Добдин С. Ю. Регистрация наноперемещений зонда ближнеполевого СВЧ микроскопа с помощью полупроводникового лазерного автодина 3

Булярский С. В., Дудин А. А., Лакалин А. В., Орлов А. П., Павлов А. А., Рязанов Р. М., Шаманаев А. А. Разогрев одиночной углеродной нанотрубки при протекании эмиссионного тока 10

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Смолин В. К. Пленки оксида германия (II): применяемость 19

Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Амеличев В. В., Николаева Н. Н., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Зыбина Ю. С., Клиничкова Н. П. Исследование химических процессов приготовления хлоридного электролита для электроосаждения пленок пермаллоя 26

Ковалевский А. А., Строгова А. С., Шевченко А. А., Котов Д. А., Гранько С. В. Процессы зажигания и горения смесового твердого топлива с ультрадисперсными порошками кремния 40

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Снижение дефектов структуры и повышение надежности интегральных элементов 52

Хмельницкий И. К., Алексеев Н. И., Бройко А. П., Городилов В. В., Каленов В. Е., Корляков А. В., Лагош А. В., Лучинин В. В. Исследование электромеханических ИПМК-сенсоров 58

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

ПОДПИСКА:

по каталогу Роспечати (индекс 79493);

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва,

Стромынский пер., д. 4

e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586



CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS
 Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
 Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
 Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
 Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea)
 Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
 Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof.
 Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil)
 Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
 Lysenko A. V. (Executive secretary)
 Chugunova A. V.
 Grigorin-Ryabova E. V.
 Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.)
 Shechetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

Usanov D. A., Skripal A. V., Astakhov E. I., Dobdin S. Yu. Recording of the Nanoscale Displacements of the Probe of a Near-Field Microwave Microscope by Means of a Semi-Conductor Laser Autodyne 7
 Bulyarskiy S. V., Dudin A. A., Lakalin A. V., Orlov A. P., Pavlov A. A., Ryazanov R. M., Shamanaev A. A. Heating of a Single Carbon Nanotube under Flow of an Emission Current 15

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Smolin V. K. Germanium Oxide Films (II): Applicability 22
 Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Amelichev V. V., Nikolaeva N. N., Gorelov D. V., Kazakov Ju. V., Zyбина Ju. S., Klinchikova N. P. Study of the Chemical Processes for Preparation of Chloride Electrolyte for Electrodeposition of Permalloy Films 35
 Kovalevsky A. A., Strogova A. S., Shevchenok A. A., Kotov D. A., Granko S. V. Ignition and Combustion Processes of the Mixture of Solid Fuels with the Superdispersed Silicon Powders 47

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G. Reducing Defects of Structure and Increasing the Reliability of Integral Elements 55
 Khmel'nitskiy I. K., Alekseyev N. I., Broyko A. P., Gorodilov V. V., Kalyonov V. E., Korlyakov A. V. Investigation of the Electromechanical IPMC-Sensors 62

Our:	To subscribe, please contact with:
Web: www.microsistems.ru/eng ;	JSC "MK-Periodica":
e-mail: nmst@novtex.ru	Tel: +7 (495) 672-7012
	Fax: +7 (495) 306-3757
	E-mail: import@periodicals.ru

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ NANOTECHNOLOGY AND SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 531.715.1

DOI: 10.17587/nmst.20.3-9

Д. А. Усанов, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: usanovda@info.sgu.ru,
А. В. Скрипаль, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф., e-mail: skripalav@info.sgu.ru,
Е. И. Астахов, ассистент, e-mail: elisey.astakhov@gmail.com,
С. Ю. Добдин, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: sergant1986@ya.ru,
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
г. Саратов

РЕГИСТРАЦИЯ НАНОПЕРЕМЕЩЕНИЙ ЗОНДА БЛИЖНЕПОЛЕВОГО СВЧ МИКРОСКОПА С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ЛАЗЕРНОГО АВТОДИНА

Поступила в редакцию 04.07.2017

Рассмотрены возможности лазерной автодинной интерферометрии для измерения наноперемещений зонда, входящего в состав ближнеполевого сканирующего СВЧ микроскопа. Приведены экспериментальные автодинные отклики полупроводниковой лазерной системы при движении зонда. Для регистрации наноперемещений зонда предложен метод определения стационарной фазы автодинного сигнала на основе анализа низкочастотного спектра полупроводникового лазерного автодина. Обоснована теоретически и показана экспериментально возможность измерений наноперемещений зонда при токовой модуляции длины волны лазерного автодина.

Ключевые слова: лазерный автодин, автодинный сигнал, интерферометрия, наноперемещения

Введение

Важным фактором, определяющим особенности работы бесконтактных зондовых микроскопов, является контроль зазора между зондом и измеряемой поверхностью [1–7]. В зависимости от типа зондового микроскопа и режима его работы расстояние между зондом и измеряемой поверхностью может варьироваться от долей нанометра до сотен нанометров [8–12]. Современные системы измерения наноперемещений зондовых микроскопов часто основаны на использовании калибровочных зависимостей контролируемой физической величины от расстояния до зондируемой поверхности [13–16]. Среди методов измерения расстояния до зондируемой поверхности, не использующих калибровочные зависимости, можно выделить лазерные методы, основанные на сравнении зависимости контролируемой физической величины с длиной волны лазерного излучения [17–19]. Однако известные лазерные системы измерения расстояния до настоящего времени не нашли широкого применения для контроля наноперемещений трансляторов зондовых микроскопов ввиду громоздкости и недостаточной разрешающей способности лазерных дальномеров.

В связи с этим представляет интерес использование для контроля расстояния полупроводниковых лазерных автодинов, отличающихся компактностью, малой массой и простотой эксплуатации. Для измерения наносмещений с помощью таких автодинных интерференционных лазерных систем используют переменную составляющую продетектированного сигнала, которая получается при возбуждении в отражателе вибраций с амплитудой большей половины длины волны лазерного излучения [20].

Нами для измерения наносмещений предлагается использовать токовую модуляцию длины волны лазерного излучения. Поскольку хорошо известная пилообразная токовая модуляция не несет информации о стационарной фазе автодинного сигнала [21–23], мы использовали гармоническую модуляцию длины волны лазерного излучения. В этом случае значение наноперемещений будет определять значение стационарной фазы автодинного сигнала. На практике таким образом представляет интерес рассмотреть возможность применения автодинного измерителя, работающего в режиме гармонической модуляции длины волны лазерного излучения [24, 25], для измерения нано-

перемещений зонда сканирующего ближнеполевого СВЧ микроскопа, что и составляло цель настоящей работы.

Метод определения стационарной фазы автодинного сигнала на основе анализа низкочастотного спектра лазерной автодинной системы

В работах [26—29] показана возможность представления автодинного сигнала в виде нелинейного уравнения для мощности излучения полупроводникового лазерного автодина. При модуляции длины волны излучения полупроводникового лазера мощность автодинного сигнала может быть представлена в соответствии с [24] в виде разложения в ряд по функциям Бесселя первого рода J_n , где коэффициенты C_n , соответствующие амплитудам спектральных составляющих разложения в ряд по функциям Бесселя, имеют следующий вид [30]:

$$C_1 = I_1 - P_2 J_1(\sigma) \sin(\theta); \quad (1)$$

$$\text{для четных } n \quad C_{2n} = 2 \cos(\theta) P_2 \cdot J_{2n}(\sigma); \quad (2)$$

$$\text{для нечетных } n \quad C_{2n+1} = 2 \sin(\theta) P_2 J_{2n+1}(\sigma), \quad (3)$$

где P_2 — амплитудная составляющая мощности излучения лазера; I_1 — амплитудный коэффициент; $\sigma = \omega_A \tau_0$ (ω_A — девиация частоты лазерного диода, τ_0 — время обхода лазерным излучением внешнего резонатора); θ — стационарная фаза автодинного сигнала.

Соотношения (1)—(3) характеризуют связь спектральных составляющих частотно-модулированного автодинного сигнала с функциями Бесселя первого рода.

Для определения наноперемещений отражателя через значение стационарной фазы автодинного сигнала используем отношения $2n$ и $2n + 2$ или отношения $2n + 1$ и $2n + 3$ спектральных гармоник:

$$C_{2n}/C_{2n+2} = (J_{2n}(\sigma))/(J_{2n+2}(\sigma)), \quad (4)$$

$$C_{2n+1}/C_{2n+3} = (J_{2n+1}(\sigma))/(J_{2n+3}(\sigma)). \quad (5)$$

Решая уравнения (4) и (5) относительно неизвестного параметра σ , можно записать выражение для определения наноперемещений отражателя через значение стационарной фазы автодинного сигнала θ в виде:

$$C_{2n}/C_{2n+1} = (\cos(\theta)(J_{2n}(\sigma)))/\sin(\theta)(J_{2n+1}(\sigma)),$$

или

$$\theta = \arctg \left(\frac{C_{2n+1} J_{2n}(\sigma)}{C_{2n} J_{2n+1}(\sigma)} \right). \quad (6)$$

Принимая во внимание, что $\tau_0 = L/c$, где L — расстояние от поверхности лазерного объекта до диода, получаем соотношение для определения наноперемещений отражателя ΔL :

$$\Delta L = \theta \frac{c}{\omega_0}, \quad (7)$$

где ω_0 — собственная частота излучения полупроводникового лазерного диода; c — абсолютное значение скорости распространения электромагнитных волн.

Таким образом, для определения значений наноперемещений отражателя при токовой модуляции длины волны лазерного излучения по амплитудам автодинного сигнала Фурье-спектра составляющих C_{2n} , C_{2n+2} , C_{2n+1} и C_{2n+3} , используя уравнения (4) и (5), рассчитываем значение параметра σ . Из соотношения (6) определяем значение стационарной фазы автодинного сигнала θ , а используя выражение (7), с учетом периодичности функции \arctg определяем значение смещения зонда.

Экспериментальные автодинные отклики полупроводниковой лазерной системы при движении зонда

Измерения проводили с использованием электромагнитного транслятора фирмы STANDA модель 8MVT40-13, входящего в состав действующего макета ближнеполевого сканирующего СВЧ микроскопа [31, 32]. Основные параметры транслятора: разрешение — 0,083 мкм (полный шаг), 0,01 мкм (1/8 шага); максимальная дистанция перемещения — 13 мм, максимальная скорость перемещения — 0,416 мм/с.

В состав измерительной установки, представленной на рис. 1, входили частотно-модулированный полупроводниковый лазерный автодин на лазерном

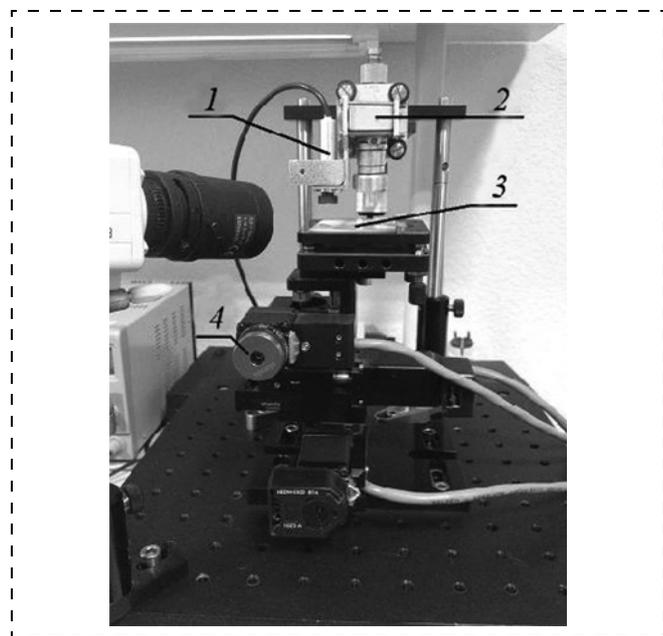


Рис. 1. Вид экспериментальной установки: 1 — полупроводниковый лазер; 2 — держатель зонда ближнеполевого СВЧ микроскопа; 3 — объект; 4 — транслятор ближнеполевого СВЧ микроскопа

Fig. 1. Appearance of the experimental installation: 1 — semi-conductor laser; 2 — probe holder of the near-field microwave frequency microscope; 3 — object; 4 — compiler of the near-field microwave frequency microscope

диоде RLD-650(5) на квантово-размерных структурах с дифракционно-ограниченной одиночной пространственной модой с длиной волны 650 нм (1), закрепленный на держателе ближнеполевого СВЧ зонда 2. Излучение полупроводникового лазера направлялось на объект 3, закрепленный на трансляторе 4 ближнеполевого СВЧ микроскопа. Модуляция длины волны излучения проводилась на частоте $\nu_1 = 100$ Гц посредством модуляции тока питания лазера с помощью встроенного в лабораторную станцию виртуальных приборов NI ELVIS генератора сигналов. Изменение тока питания лазерного диода осуществлялось путем изменения напряжения питания, подаваемого на полупроводниковую структуру от блока управления током питания. Отраженное излучение направлялось в резонатор лазера, изменение мощности которого фиксировал фотоприемник. Протектированный и усиленный сигнал с фотоприемника проходил через фильтр переменного сигнала и поступал на вход аналого-цифрового преобразователя, встроенного в модуль NI DAQmx (с частотой дискретизации 1,25 МГц), соединенного с компьютером. Параметр девиации частоты излучения лазерного диода ω_A измерялся с помощью спектрометра высокого разрешения SHR.

На рис. 2 приведен вид автодинного сигнала при движении зонда с шагом 80 нм. На рис. 2 наблюдается участок длительностью ~100 мкс, на котором форма автодинного сигнала отличается от теоретической, что обусловлено наложением неравномерного движения зонда на форму автодинного сигнала при его токовой модуляции.

За исключением участка неравномерного движения, на рис. 3 представлен автодинный сигнал при токовой модуляции длины волны лазерного излучения, полученный при отражении от зонда, находящегося на расстоянии

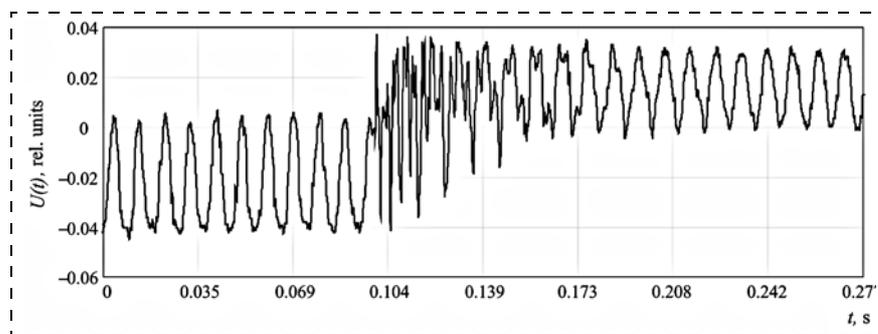


Рис. 2. Автодинный сигнал при движении зонда
Fig. 2. Autodyne signal during movement of the probe

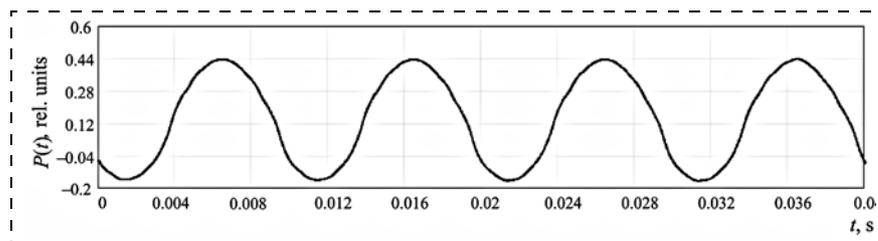


Рис. 3. Автодинный сигнал, полученный при отражении от зонда, находящегося на расстоянии 10 см от излучателя
Fig. 3. Autodyne signal received due to a reflection from the probe, which was at the distance of 10 cm from the radiator

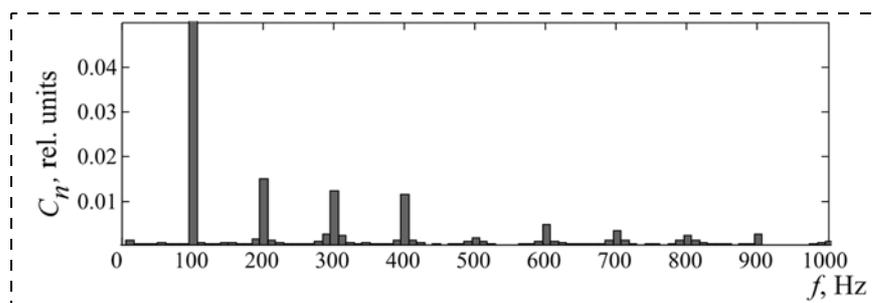


Рис. 4. Фурье-спектр автодинного сигнала
Fig. 4. Fourier spectrum of the autodyne signal

Результаты измерений и расчета наноперемещений зонда

Table of the measurements and calculation of the nanoscale displacements of the probe

Номер шага Step number	Смещение шагового транслятора, нм Displacement of the step-by-step compiler, nm	Амплитуда спектральной составляющей C_2 Amplitude of the spectral component C_2	Амплитуда спектральной составляющей C_3 Amplitude of the spectral component C_3	Значение смещений зонда, нм Value of the displacements of the probe, nm
1	0	0,002	0,022	0
2	80	0,012	0,014	82
3	160	0,019	0,005	143
4	240	0,01	0,017	205
5	320	0,0017	0,023	308
6	400	0,012	0,015	378
7	480	0,016	0,0043	556
8	560	0,012	0,017	562
9	640	0,003	0,024	683
10	720	0,012	0,018	736
11	800	0,019	0,003	843
12	880	0,014	0,018	921
13	960	0,0003	0,025	1006
14	1040	0,013	0,017	1148
15	1120	0,019	0,003	1165
16	1200	0,011	0,0168	1251

10 см от излучателя. На рис. 4 представлен Фурье-спектр зарегистрированного автодинного сигнала.

В таблице приведены результаты измерений наноперемещений зонда ΔL при заданном значении шага зондового транслятора. При этом учитывалась периодичность изменения стационарной фазы автодинного сигнала. Как следует из результатов, приведенных в таблице, погрешность определения наноперемещений ΔL по набору спектральных составляющих спектра автодинного сигнала не превышает 15 %.

Следовательно, применение модуляции длины волны излучения позволяет создать лазерную автодинную систему измерения наносмещений без использования наложения на объект дополнительных механических вибраций, как это было предложено в работе [33].

Заключение

Таким образом, показана возможность применения полупроводникового лазерного автодина с токовой модуляцией длины волны излучения для контроля наноперемещений зонда, входящего в состав ближнеполевого СВЧ автодина. Впервые разработана теория измерений стационарной фазы автодинной системы при токовой модуляции длины волны по гармоническому закону. Показано, что в спектре автодинного сигнала наблюдается периодическое изменение амплитуд его спектральных составляющих, обусловленное свойствами стоячей волны во внешнем резонаторе автодинной системы. Определена область однозначности зависимости отношения спектральных составляющих от смещения отражателя при токовой модуляции лазерного диода по спектру автодинного сигнала. Экспериментально получен вид автодинного сигнала при токовой модуляции длины волны излучения и движении зонда с шагом 80 нм. Измерены значения наносмещений зонда, входящего в состав ближнеполевого СВЧ автодина. Показано, что погрешность определения значений наноперемещений по набору спектральных составляющих спектра автодинного сигнала предложенным методом не превышает 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 8.7628.2017/БЧ).

Список литературы

1. **Rosner B. T., Van der Weide D. W.** High-frequency near-field microscopy // Review of Scientific Instruments. 2002. Vol. 73, N. 7. P. 2505–2525
2. **Anlage S. M., Talanov V. V., Schwartz A. R.** Principles of near-field microwave microscopy // Scanning probe microscopy. 2006. Vol. 1 / Ed. by S. Kalinin, A. Gruverman. P. 215–253.
3. **Haddadi K., Gu S., Lasri T.** Sensing of liquid droplets with a scanning near-field microwave microscope // Sensors and Actuators A: Physical. 2015. Vol. 230. P.170–174.
4. **Gregory P., Blackburn J. F., Lees K., Clarke R. N., Hodgetts T. E., Hanham S. M., Klein N.** Measurement of the permittivity and loss of high-loss materials using a near-field scanning microwave microscope // Ultramicroscopy. 2016. Vol. 161. P. 137–145.
5. **Усанов Д. А.** Ближнеполевая сканирующая СВЧ-микроскопия и области ее применения. Саратов: СГУ. 2010. 100 с.
6. **Farina M., Mencarelli D., Di Donato A., Venanzoni G., Morini A.** Calibration Protocol for broadband near-field microwave microscopy // IEEE Transaction on microwave theory and techniques. 2011. Vol. 59. № 10. P. 2769–2776.
7. **Wang F., Clement N., Ducatteau D., Troadec D.** Quantitative impedance characterization of sub-10nm scale capacitors and tunnel junctions with an interferometric scanning microwave microscope // Nanotechnology. 2014. Vol. 25, N. 40 (405703). 7 p.
8. **Imtiaz A., Anlage S. M.** Effect of tip geometry on contrast and spatial resolution of the near-field microwave microscope // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100. N. 044304. 8 p.
9. **Tabib-Azar M., Su D. P., Pohar A., LeClair S. R., Ponchak G.** 0.4 μm spatial resolution with 1 GHz ($\lambda = 30\text{ cm}$) evanescent microwave probe // Review of Scientific Instruments. 1999. Vol. 70. N. 3. P. 1725–1729.
10. **Abu-Teir M., Golosovsky M., Davidov D., Frenkel A., Goldberger H.** Near-field scanning microwave probe based on a dielectric resonator // Review of Scientific Instruments. 2001. Vol. 72. N. 4. P. 2073–2079.
11. **Coptay A., Golosovsky M., Davidov D., Frenkel A.** Localized heating of biological media using a 1-w microwave near-field probe // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2004. Vol. 52. N. 8. P. 1957–1963.
12. **Gordienko Yu. E., Larkin S. U., Prokaza A. M.** Quantitative Estimation of Physical Processes at a Contactless Scanning Microwave Microscopy // Telecommunications and Radio Engineering. 2012. Vol. 71. N. 3. P. 265–276.
13. **Lai K., Kundhikanjana W., Kelly M. A., Shen Z. X.** Calibration of shielded microwave probes using bulk dielectrics // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93. N. 123105. 8 p.
14. **Farina M., Mencarelli D., Di Donato A., Venanzoni G., Morini A.** Calibration protocol for broadband near-field microwave microscopy // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2011. Vol. 59. N. 10. P. 2769–2776.
15. **Huber H. P., Moertelmaier J., Wallis T. M., Chiang C. J., Hochleitner M., Imtiaz A., Oh Y. J., Schilcher K., Dieudonne M., Smoliner J., Hinterdorfer P., Rosner S. J., Tanbakuchi H., Kabos P., Kienberger F.** Calibrated nanoscale capacitance measurements using a scanning microwave microscope // Review of Scientific Instruments. 2010. Vol. 81. N. 113701. 9 p.
16. **Chisum J. D., Popovic Z.** Performance limitations and measurement analysis of a near-field microwave microscope for nondestructive and subsurface detection // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2012. Vol. 60. N. 8. P. 2605–2615.
17. **Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Кашацев Е. О., Калинин М. Ю.** Определение амплитуды нановибраций с помощью полупроводникового лазерного автодина с учетом внешней оптической обратной связи // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 9 (146). С. 43–49.
18. **Scalise L., Yu Y. G., Giuliani G., Plantier G., Bosch T.** Self-mixing laser diode velocimetry: Application to vibration and velocity measurement // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. 2004. Vol. 53, № 1. P. 223–232.
19. **Giuliani G., Norgia M., Donati S., Bosch T.** Laser diode self-mixing technique for sensing applications // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002, Vol. 4, N. 6. P. 283–294.
20. **Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Камышанский А. С.** Измерение скорости движения объекта по спектру автодинного сигнала полупроводникового лазера на квантоворазмерных структурах // Микросистемная техника. 2004. № 2. С. 19–23.

21. **Соболев В. С., Кашеева Г. А.** Активная лазерная интерферометрия с частотной модуляцией // *Автометрия*. 2008. Т. 44. № 6. С. 49–65.

22. **Norgia M., Giuliani G., Donati S.** Absolute Distance Measurement With Improved Accuracy Using Laser Diode Self-Mixing Interferometry in a Closed Loop // *IEEE transaction on instrumentation and measurement*. 2007. Vol. 56, N. 5. P. 1894–1900.

23. **Guo D., Wang M.** Self-mixing interferometry based on a double modulation technique for absolute distance measurement // *Appl. Opt.* 2007. Vol. 46, N. 9. P. 1486–1491.

24. **Usanov D. A., Skripal A. V., Astakhov E. I.** Determination of nanovibration amplitudes using frequency-modulated semiconductor laser autodyne // *Quantum Electronics*. 2014. Vol. 44, N. 2. P. 184–188.

25. **Астахов Е. И., Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Добдин С. Ю.** Автодинная интерферометрия расстояния при модуляции длины волны излучения полупроводникового лазера // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика*. 2015. Т. 15, № 3. С. 12–18.

26. **Lang R., Kobayashi K.** External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties // *IEEE J. Quantum Electron.* 1980. Vol. QE-16, N. 3. P. 347–355.

27. **Olesen H., Osmundsen J. H., Tromborg B.** Nonlinear dynamics and spectral behavior for an external cavity laser // *IEEE J. Quantum Electron.* 1986. Vol. QE-22, N. 6. P. 762–773.

28. **Schunk N., Petermann K.** Numerical analysis of the feedback regimes for a single-mode semiconductor lasers with external feedback // *IEEE J. Quantum Electron.* 1988. Vol. 24, N. 7. P. 1242–1247.

29. **Unlocking dynamical diversity: Optical feedback effects on semiconductor lasers** / Edited by Deborah M. Kane, K. Alan Shore. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, 2005. 333 p.

30. **Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Астахов Е. И., Добдин С. Ю.** Автодинная интерферометрия для определения расстояния при модуляции длины волны лазерного излучения // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42, вып. 17. С. 78–86.

31. **Усанов Д. А., Никитов С. А., Скрипаль А. В., Горбатов С. С., Пономарев Д. В., Фролов А. П., Кваско В. Ю.** Ближнеполевая СВЧ-микроскопия наноструктур металл-диэлектрик // *Электронная техника: СВЧ-техника*. 2012. №3 (514). С. 71–81.

32. **Usanov D. A., Skripal' A. V., Abramov A. V., Bogolyubov A. S., Korotin B. N., Feklistov V. B., Ponomarev D. V., Frolov A. P.** Near-field microwave microscopy of nanometer-scale metal layers on dielectric substrates // *Semiconductors*. 2012. T. 46, N. 13. P. 1622–1626.

D. A. Usanov, D. Sc., Professor, Head of Chair, usanovda@info.sgu.ru, **A. V. Skripal**, D. Sc., Professor, Head of Chair, skripalav@info.sgu.ru, **E. I. Astakhov**, Assistant, elisey.astakhov@gmail.com, **S. Yu. Dobdin**, Ph. D., Associate Professor, sergant1986@ya.ru, Saratov National Research State University named after N. G. Chernyshevsky, Saratov, 410012, Russia

Corresponding author:

Dobdin Sergey Yu., Ph. D., Associate Professor, Saratov State University, Saratov, 410012

Recording of the Nanoscale Displacements of the Probe of a Near-Field Microwave Microscope by Means of a Semi-Conductor Laser Autodyne

*Received on July 07, 2017
Accepted on August 30, 2017*

The article presents opportunities of the laser autodyne interferometry for measurement of the nanoscale displacements of a probe, which is a part of a near-field scanning microwave microscope, and the experimental autodyne responses of the semi-conductor laser system during the movement of the probe. For recording of the nanoscale displacements of the probe the authors proposed the method for determination of the stationary phase of an autodyne signal on the basis of analysis of the low-frequency spectrum of a semi-conductor laser autodyne. They substantiated theoretically and demonstrated experimentally a possibility of measurement of the nanoscale displacements of a probe during the current modulation of the wavelength of a laser autodyne.

Keywords: laser autodyne, autodyne signal, interferometry, nanoscale displacements

For citation: Usanov D. A., Skripal A. V., Astakhov E. I., Dobdin S. Yu. Recording of the Nanoscale Displacements of the Probe of a Near-Field Microwave Microscope by Means of a Semi-Conductor Laser Autodyne, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 3–10.

DOI: 10.17587/nmst.20.3-10

Introduction

An important factor, which determines the specific features of operation of the contactless probe microscopes, is the control of the gap between the probe and the measured surface [1–7]. Depending on the type of a probe microscope and the mode of its operation the distance between the probe and the measured surface can vary from shares of a nanometer up to hundreds of nanometers [8–12]. The systems for measuring of the nanoscale displacements of the probe microscopes are based on the use of the calibration dependences of the controlled physical value on the distance to the probed surface [13–16]. Among the methods for measuring of the dis-

tances to the probed surface, which do not use the calibration dependences, we can single out the methods based on comparison of the dependence of the controlled physical value with the wavelength of the laser radiation [17–19]. However, the known laser systems for measurement of the distances are not widely applied for control of the nanoscale displacements of the compilers of the probe microscopes, because of the bulkiness and insufficient resolution power of the laser range finders.

In this connection, of great interest for the distance control purposes is the use of the semiconductor laser autodynes distinguished by their compactness, small weight and simplicity in operation. For measurement of the nanoscale displace-

ments by means of such autodyne interferential laser systems, a variable component of the prodetected signal is used, which appears during excitation in the reflector of the vibrations with the amplitude, bigger than half of the wavelength of the laser radiation [20].

For measurement of the nanoscale displacements we propose to use the current modulation of the wavelength of a laser radiation. Since the well-known sawtooth current modulation does not bear information concerning the stationary phase of the autodyne signal [21–23], we used the harmonious modulation of the wavelength of the laser radiation. In this case the nanoscale displacements will determine the stationary phase of the autodyne signal. In practice it is interesting to consider a possibility of application of an autodyne measuring instrument in the mode of the harmonious modulation of the wavelength of the laser radiation [24, 25] for measurement of the nanoscale displacements of the probe of the scanning near-field microwave microscope, which is the purpose of the present work.

Method for determination of the stationary phase of the autodyne signal on the basis of analysis of a low-frequency spectrum of the laser autodyne system

In [26–29] a possibility is shown to present an autodyne signal in the form of a nonlinear equation for the radiation power of a semi-conductor laser autodyne. In case of modulation of the wavelength of the radiation of a semi-conductor laser the power of the autodyne signal can be presented in conformity with [24] in the form of expansion in a row by Bessel functions of the first kind J_n , where coefficients C_n , corresponding to the amplitudes of the spectral components of the expansion in a row by Bessel functions, look like the following [30]:

$$C_1 = I_1 - P_2 \cdot J_1(\sigma) \cdot \sin(\theta); \quad (1)$$

$$\text{For even } n: C_{2n} = 2\cos(\theta) \cdot P_2 \cdot J_{2n}(\sigma); \quad (2)$$

$$\text{For odd } n: C_{2n+1} = 2\sin(\theta) \cdot P_2 \cdot J_{2n+1}(\sigma), \quad (3)$$

where P_2 — amplitude component of the radiation power of the laser; I_1 — amplitude coefficient; $\sigma = \omega_A \tau_0$ (ω_A — deviation of the frequency of the laser diode, τ_0 — time of bypass of the external resonator by the laser radiation); θ — stationary phase of the autodyne signal.

The correlations (1)–(3) characterize a bond of the spectral components of the frequency-modulated autodyne signal with Bessel functions of the first kind.

For determination of the nanoscale displacements of the reflector through the value of the stationary phase of the autodyne signal we use correlations $2n$ and $2n + 2$ or correlations $2n + 1$ and $2n + 3$ of the spectral harmonics:

$$C_{2n}/C_{2n+2} = (J_{2n}(\sigma))/(J_{2n+2}(\sigma)); \quad (4)$$

$$C_{2n+1}/C_{2n+3} = (J_{2n+1}(\sigma))/(J_{2n+3}(\sigma)). \quad (5)$$

By solving the equations (4) and (5) in relation to the unknown parameter σ , it is possible to write down the expression for determination of the nanoscale displacements of the reflector through the value of the stationary phase of the autodyne signal θ in the following form:

$$C_{2n}/C_{2n+1} = (\cos(\theta)(J_{2n}(\sigma)))/(\sin(\theta)(J_{2n+1}(\sigma))),$$

or

$$\theta = \arctg\left(\frac{C_{2n+1}J_{2n}(\sigma)}{C_{2n}J_{2n+1}(\sigma)}\right). \quad (6)$$

Taking into consideration that $\tau_0 = L/c$, where L — distance from the surface of the object to the laser diode, we get the following correlation for determination of the nanoscale displacements of reflector ΔL :

$$\Delta L = \theta \frac{c}{\omega_0}, \quad (7)$$

where ω_0 — the own frequency of radiation of the semiconductor laser diode; c — absolute value of the speed of propagation of the electromagnetic waves.

Thus, for determination of the nanoscale displacements of the reflector during the current modulations of the wavelength of the laser radiation by the amplitudes of the autodyne signal of the Fourier spectrum components C_{2n} , C_{2n+2} , C_{2n+1} and C_{2n+3} , using the equations (4) and (5), we calculate the value of parameter σ . From the correlation (6) we will define the value of the stationary phase of the autodyne signal θ , while, using expression (7), with account of the periodicity of function arctg, we determine the value of the displacement of the probe.

Experimental autodyne responses of the semi-conductor laser system during movement of the probe

Measurements were done with the use of the electromagnetic compiler STANDA model 8MVT40-13, a part of the operating breadboard model of the near-field scanning microwave microscope [31, 32]. The key parameters of the compiler are: resolution — 0.083 μm (a full step), 0.01 μm (1/8 of the step); the maximal distance of movement — 13 mm, the maximal speed of movement — 0.416 mm/s.

The composition of the measuring installation (fig. 1) included a frequency-modulated semi-conductor laser autodyne on a laser diode RLD-650 (5) on the quantum-dimensional structures with the diffraction-limited single spatial mode with the wavelength of 650 nm I , fixed on the probe holder of the near-field microwave frequency probe 2. Radiation of the semi-conductor laser was directed to object 3, fixed on the compiler 4 of the near-field microwave frequency microscope. Modulation of the wavelength of radiation was done on frequency $\nu_1 = 100$ Hz by means of modulation of the supply current of the laser thought the instrumentality of the built-in the laboratory station NI ELVIS virtual devices of the signal generator. Variation of the supply current of the laser diode was carried out by changing the voltage of the power supply submitted to the semi-conductor structure from the unit of control of the supply current. The reflected radiation was sent to the laser resonator, the variation of the power of which was recorded by a photodetector. The prodetected and amplified signal from the photodetector passed through the filter of the variable signal and arrived to the input of the analogue-digital converter built in NI DAQmx module (with the frequency of digitization of 1.25 MHz), connected to a computer. The parameter of the deviation of the radiation frequency of the laser diode ω_A was measured by means of a high resolution SHR spectrometer.

Fig. 2 presents a kind of an autodyne signal during movement of a probe with a step of 80 nm. Fig. 2 presents a site with duration of ~ 100 μs , on which the form of the autodyne signal differs from the theoretical one, which is explained by imposing of a non-uniform movement of the probe on the form of the autodyne signal at its current modulation.

Except for the section of the non-uniform movement, fig. 3 presents an autodyne signal at the current modulation of the wavelength of the laser radiation, received due to a reflection

from the probe, which was at the distance of 10 cm from the radiator. Fig. 4 presents Fourier spectrum of the recorded autodyne signal.

The table presents the results of the measurements of the nanoscale displacements of probe ΔL at a set value of the step of the probe compiler. At that, the periodicity of variation of the stationary phase of the autodyne signal was taken into account. As it follows from the results presented in the table, the error in definition of the values of the nanoscale displacements ΔL for collection of a set of the spectral components of the spectrum of the autodyne signal did not exceed 15 %.

Hence, application of the modulation of the radiation wavelength allows us to create a laser autodyne measurement system of the nanoscale displacements without imposing of additional mechanical vibrations on an object, as it was offered in [33].

Conclusion

Thus, a possibility was demonstrated of application of a semiconductor laser autodyne with a current modulation of the radiation wavelength for control of the nanoscale displacements of a probe, which was a part of a near-field microwave frequency autodyne. For the first time a theory was developed for measurement of the stationary phase of the autodyne system at the current modulation of the wavelength according to the harmonious law. It was demonstrated, that in the spectrum of the autodyne signal there was a periodic variation of the amplitudes of its spectral components, caused by the properties of a standing wave in the external resonator of the autodyne system. The area was determined of the unambiguity of the dependence of the relation of the spectral components on the reflector displacement at the current modulation of the laser diode by the spectrum of the autodyne signal. As a result of the experiments an autodyne signal was obtained at the current modulation of the radiation wavelength and movement of the probe with a step of 80 nm. The values of the nanoscale displacements of the probe, which was a part of a near-field microwave frequency autodyne, were measured. It was demonstrated, that the error in determination of the values of the nanoscale displacements for selection of the spectral components of the spectrum of the autodyne signal by the proposed method did not exceed 15 %.

The work was done with a financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state order № 8.7628.2017/BCh).

References

1. **Rosner B. T., Van der Weide D. W.** High-frequency near-field microscopy, *Review of Scientific Instruments*, 2002, vol. 73, no. 7, pp. 2505–2525.
2. **Anlage S. M., Talanov V. V., Schwartz A. R.** Principles of near-field microwave microscopy, *Scanning probe microscopy*, 2006, vol. 1, pp. 215–253.
3. **Haddadi K., Gu S., Lasri T.** Sensing of liquid droplets with a scanning near-field microwave microscope, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2015, vol. 230, pp. 170–174.
4. **Gregory P., Blackburn J. F., Lees K., Clarke R. N., Hodgetts T. E., Hanham S. M., Klein N.** Measurement of the permittivity and loss of high-loss materials using a near-field scanning microwave microscope, *Ultramicroscopy*, 2016, vol. 161, pp. 137–145.
5. **Usanov D. A.** *Blizhnepolevaja skanirujushhaja SVCh-mikroskopija i oblasti ee primenenija*, Saratov, SGU, 2010, 100 p. (in Russian).
6. **Farina M., Mencarelli D., Di Donato A., Venanzoni G., Morini A.** Calibration Protocol for broadband near-field microwave microscopy, *IEEE Transaction on microwave theory and techniques*, 2011, vol. 59, no. 10, pp. 2769–2776.
7. **Wang F., Clement N., Ducatteau D., Troadec D.** Quantitative impedance characterization of sub-10nm scale capacitors and tunnel junctions with an interferometric scanning microwave microscope, *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, no. 40 (405703). 7 p.
8. **Imtiaz A., Anlage S. M.** Effect of tip geometry on contrast and spatial resolution of the near-field microwave microscope, *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 100, no. 044304. 8 p.
9. **Tabib-Azar M., Su D. P., Pohar A., LeClair S. R., Ponchak G.** 0.4 μm spatial resolution with 1 GHz ($\lambda = 30\text{ cm}$) evanescent microwave probe, *Review of Scientific Instruments*, 1999, vol. 70. N. 3. P. 1725–1729.
10. **Abu-Teir M., Golosovsky M., Davidov D., Frenkel A., Goldberger H.** Near-field scanning microwave probe based on a dielectric resonator, *Review of Scientific Instruments*, 2001, vol. 72, no. 4, pp. 2073–2079.
11. **Copty A., Golosovsky M., Davidov D., Frenkel A.** Localized heating of biological media using a 1-w microwave near-field probe, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2004, vol. 52, no. 8, pp. 1957–1963.
12. **Gordienko Yu. E., Larkin S. U., Prokaza A. M.** Quantitative Estimation of Physical Processes at a Contactless Scanning Microwave Microscopy, *Telecommunications and Radio Engineering*, 2012, vol. 71, no. 3, pp. 265–276.
13. **Lai K., Kundhikanjana W., Kelly M. A. and Shen Z. X.** Calibration of shielded microwave probes using bulk dielectrics, *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no. 123105. 8 p.
14. **Farina M., Mencarelli D., Di Donato A., Venanzoni G., Morini A.** Calibration protocol for broadband near-field microwave microscopy, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2011, vol. 59, no. 10, pp. 2769–2776.
15. **Huber H. P., Moertelmaier M., Wallis T. M., Chiang C. J., Hochleitner M., Imtiaz A., Oh Y. J., Schilcher K., Dieudonne M., Smoliner J., Hinterdorfer P., Rosner S. J., Tanbakuchi H., Kabos P., Kienberger F.** Calibrated nanoscale capacitance measurements using a scanning microwave microscope, *Review of Scientific Instruments*, 2010, vol. 81, no. 113701. 9 p.
16. **Chisum J. D., Popovic Z.** Performance limitations and measurement analysis of a near-field microwave microscope for nondestructive and subsurface detection, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2012, vol. 60, no. 8, pp. 2605–2615.
17. **Usanov D. A., Skripal' A. V., Kachshavcev E. O., Kalinkin M. Yu.** Opredelenie amplitudi nanovibracij s pomochshyu poluprovodnikovogo lazernogo avtodina s uchetom vneshney opticheskoy svyazi, *Nano- i Microsistemnaya Tekhnika*, 2012, no. 9 (146), pp. 43–49 (in Russian).
18. **Scalise L., Yu Y. G., Giuliani G., Plantier G., Bosch T.** Self-mixing laser diode velocimetry: Application to vibration and velocity measurement, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 2004, vol. 53, iss. 1, pp. 223–232.
19. **Giuliani G., Norgia M., Donati S., Bosch T.** Laser diode self-mixing technique for sensing applications, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, vol. 4, no. 6, pp. 283–294.
20. **Usanov D. A., Skripal' A. V., Kamyshanskij A. S.** Izmerenie skorosti dvizhenija objekta po spektru avtodinnogo signala poluprovodnikovogo lazera na kvantovorazmernyh strukturah, *Mikrosistemnaja tehnika*, 2004, no. 2, pp. 19–23.
21. **Sobolev V. S., Kashheeva G. A.** Aktivnaja lazernaja interferometrija s chastotnoj moduljaciej, *Avtometrija*. 2008, vol. 44, no. 6, pp. 49–65 (in Russian).
22. **Norgia M., Giuliani G., Donati S.** Absolute Distance Measurement With Improved Accuracy Using Laser Diode Self-Mixing Interferometry in a Closed Loop, *IEEE transaction on instrumentation and measurement*, 2007, vol. 56, no. 5, pp. 1894–1900.

23. Guo D., Wang M. Self-mixing interferometry based on a double modulation technique for absolute distance measurement, *Appl. Opt.*, 2007, vol. 46, no. 9, pp. 1486–1491.

24. Usanov D. A., Skripal' A. V., Astakhov E. I. Determination of nanovibration amplitudes using frequency-modulated semiconductor laser autodyne, *Quantum Electronics*, 2014, vol. 44, no. 2, pp. 184–188.

25. Astakhov E. I., Usanov D. A., Skripal' A. V., Dobdin S. Yu. Avtodinnaja interferometrija rasstojanija pri moduljácii dliny volny izlucheniya poluprovodnikovogo lazera, *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Fizika*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 12–18 (in Russian).

26. Lang R., Kobayashi K. External optical feedback effects on semiconductor injection laser properties, *IEEE J. Quantum Electron*, 1980, vol. QE-16, no. 3, pp. 347–355.

27. Olesen H., Osmundsen J. H., Tromborg B. Nonlinear dynamics and spectral behavior for an external cavity laser, *IEEE J. Quantum Electron*, 1986, vol. QE-22, no. 6, pp. 762–773.

28. Schunk N., Petermann K. Numerical analysis of the feedback regimes for a single-mode semiconductor lasers with

external feedback, *IEEE J. Quantum Electron*, 1988, vol. 24, no. 7, pp. 1242–1247.

29. *Unlocking dynamical diversity: Optical feedback effects on semiconductor lasers*, Edited by Deborah M. Kane, K. Alan Shore—John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, 2005, 333 p.

30. Usanov D. A., Skripal' A. V., Astakhov E. I., Dobdin S. Yu. Avtodinnaja interferometrija dlja opredelenija rasstojanija pri moduljácii dliny volny lazernogo izlucheniya, *Pis'ma v ZhTF*, 2016, vol. 42, no. 17, pp. 78–86 (in Russian).

31. Usanov D. A., Nikitov S. A., Skripal' A. V., Gorbatov S. S., Ponomarev D. V., Frolov A. P., Kvasko V. Yu. Blizhnepolevaja SVCh-mikroskopija nanostruktur metall-dielektrik, *Jelektronna-ja tehnika: SVCh-tehnika*, 2012, no. 3 (514), pp. 71–81 (in Russian).

32. Usanov D. A., Skripal' A. V., Abramov A. V., Bogolyubov A. S., Korotin B. N., Feklistov V. B., Ponomarev D. V., Frolov A. P. Near-field microwave microscopy of nanometer-scale metal layers on dielectric substrates, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, no. 13, pp. 1622–1626.

УДК 621.382

DOI: 10.17587/nmst.20.10-18

С. В. Булярский¹, д-р физ.-мат. наук, нач. лаб., e-mail: bulyar2954@mail.ru,
А. А. Дудин¹, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: alexanderdudin@msn.com,
А. В. Лакалин^{1,2}, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., e-mail: a.v.lakalin@mail.ru,
А. П. Орлов¹, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., e-mail: andreyorlov@mail.ru,
А. А. Павлов¹, канд. техн. наук, зам. директора, e-mail: alexander.a.pavlov@gmail.com,
Р. М. Рязанов³, науч. сотр., e-mail: r.m.ryazanov@gmail.com,
А. А. Шаманаев³, науч. сотр., e-mail: artemiy.shamanaev@tcen.ru

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва

² Ульяновский государственный университет, Ульяновск

³ Научно-производственный комплекс "Технологический центр", Москва

РАЗОГРЕВ ОДИНОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ЭМИССИОННОГО ТОКА

Поступила в редакцию 04.08.2017

При протекании тока эмиссии углеродная нанотрубка разогревается, увеличивается доля термоэлектронного тока по сравнению с автоэлектронным эмиссионным током. В статье анализируются разогрев одиночной углеродной нанотрубки и условия возникновения термоавтоэлектронной эмиссии, которая приводит к появлению отрицательного участка вольт-амперной характеристики. Была разработана модель нагрева углеродной нанотрубки и рассчитана температура перегрева конца этой нанотрубки. Получены условия разогрева нанотрубки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, автоэлектронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия

Введение

В последнее время растет число научных работ, которые посвящены изучению явления автоэлектронной эмиссии [1] и ее применению. Диаметр нанотрубок много меньше их длины, вследствие чего возникает значительное усиление электрического поля у конца нанотрубки, что способствует эмиссии электронов. Первое сообщение о возможности появления у углеродных нанотрубок автоэлектронной эмиссии сделано под руководством академика Ю. В. Гуляева [2]. Это явление легло в основу ряда важных с точки зрения практики применений: плоских экранов мониторов [3], миниатюрных рентгеновских трубок [4], светоизлучающих уст-

ройств [5], миниатюрных вакуумных ламп [6], усилителей терагерцового диапазона [7].

Вольт-амперная характеристика холодного катода на участке преобладания автоэлектронного эмиссионного тока, как правило, описывается формулой Фаулера—Нордгейма [8]. Подробный анализ этой модели и переход ее в область термоэлектронной эмиссии выполнен в работе [9]. Расчеты тока автоэлектронной эмиссии (АЭ) для углеродных нанотрубок приведены, например, в работе [10]. Сама зависимость Фаулера—Нордгейма в удобной для использования форме имеет вид [11]

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m\phi}^{3/2}\theta(y)}{3heE}\right), \quad (1)$$

где $t(y) = 1 + 0,1107y^{1,33}$; $\theta(y) = 1 - y^{1,69}$; $y = \frac{e}{\phi} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}$; m — масса электрона (кг); e — элементарный заряд (Кл); ϵ_0 — электрическая постоянная (Ф/м); h — постоянная Планка (Дж·с); E — напряженность электрического поля (В/м); ϕ — работа выхода электрона (Дж); J — плотность тока АЭ (А/м^2); $t(y)$ и $\theta(y)$ — слабо изменяющиеся функции, которые при сопоставлении формулы (1) с экспериментальными данными могут быть приняты равными единице без увеличения погрешности в определении работы выхода. Если пренебречь слабой степенной зависимостью функций $t(y)$ и $\theta(y)$, положив $t(y) \approx 1$ и $\theta(y) \approx 1$, то после подстановки всех констант и перевода работы выхода в эВ получается выражение

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \phi^{3/2}}{E}\right), \quad (2)$$

в котором $[\phi] = \text{эВ}$, $[E] = \text{В/м}$, $[J] = \text{А/м}^2$.

При исследовании АЭ было обнаружено, что эмитирующий конец нанотрубки разогревается в процессе протекания эмиссионного тока, а его температура пропорциональна квадрату плотности тока [12]. Разогрев конца нанотрубки ведет к появлению токов термоэлектронной эмиссии, которые могут быть большими при высоких плотностях тока и даже превосходить токи автоэлектронной эмиссии. Кроме того, нанотрубка обладает некоторым сопротивлением, которое вносит определенный вклад в вид вольт-амперной характеристики, принимая при больших плотностях тока часть напряжения на себя. Таким образом, экспериментаторы, определяя работу выхода с использованием только зависимости Фаулера — Нордгейма, допускают две систематические ошибки: пренебрегают, во-первых, термоэлектронной эмиссией, а во-вторых, падением напряжения на нанотрубке.

В данной работе экспериментально исследованы эмиссионные токи одиночной многостенной углеродной нанотрубки в широком диапазоне плотностей тока, выявлены отклонения вольт-амперной характеристики от зависимости Фаулера — Нордгейма, проведен расчет температуры разогрева нанотрубки, проанализированы условия, при которых сопротивление нанотрубки и ток термоэлектронной эмиссии оказывают существенное влияние на вид вольт-амперной характеристики, а также приведен алгоритм расчета параметров углеродной нанотрубки, а именно: электрического сопротивления, зависимости температуры разогрева нанотрубки от силы тока.

Экспериментальные результаты

Углеродные нанотрубки (УНТ) выращивались методом химического осаждения (CVD) из газовой

фазы на кремниевой подложке, на которую был нанесен катализатор, состоящий из двухслойной металлической пленки: титан — 10 нм и никель — 2 нм. Катализатор покрывался оксидом кремния, в котором вскрывались окна диаметром 0,7 мкм. Рост УНТ осуществлялся в режиме CVD в потоке ацетилена с добавлением аммиака в отношении 3:1. Температура синтеза составляла 600 °С. Результатом роста являлись одиночные многостенные углеродные нанотрубки высотой 2...3 мкм (рис. 1).

Измерения проводили в высоком вакууме в камере двулучевой системы FEI Helios NanoLab 650i. Для измерений вольт-амперных характеристик на постоянном токе применяли программируемый двухканальный источник-измеритель Source Meter 2634В фирмы Keithley. Данный прибор оптимизирован для измерений слаботочных сигналов вплоть до 10^{-15} А и оснащен специальными экранированными триаксиальными выводами с функцией компенсации сверхмалых токов. Экспериментальная вольт-амперная характеристика эмиссионного тока одиночной многостенной нанотрубки (рис. 2) являлась исходной для дальнейшей обработки.

На вставке к рис. 2 приведена электрическая схема цепи, в которой протекает эмиссионный ток. Этот ток складывается из двух составляющих: автоэлектронной и термоэлектронной, причем каждый процесс характеризуется своим нелинейным сопротивлением (R_{AE} и R_{TE}). Общее напряжение, приложенное к цепи (U), складывается из суммы напряжений, одно из которых падает на сопротивлении нанотрубки (U_R), а другое — на нелинейном сопротивлении эмитирующего конца нанотрубки (U_E).

Данная схема диктует следующий порядок действий.

1. Рассчитывается ток АЭ (расчет приведен в [13]). При этом работа выхода подбирается таким образом [14], чтобы автоэлектронный ток совпадал

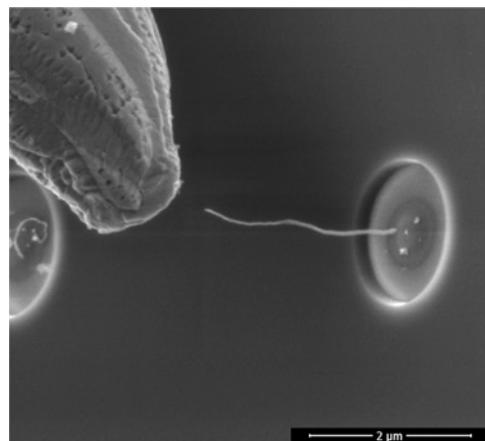


Рис. 1. Фотография исследуемой эмиссионной системы
Fig. 1. Photo of the investigated emission system

с начальным участком экспериментальной вольт-амперной характеристики (рис. 2).

2. Отклонение эксперимента от расчета обусловлено падением напряжения на углеродной нанотрубке. Это падение напряжения вычисляется как разность между экспериментальным и расчетным значениями эмиссионного тока, что дает вольт-амперную характеристику самой углеродной нанотрубки и возможность определения ее сопротивления. Вычитаем из общей вольт-амперной характеристики падение напряжения на ее сопротивле-

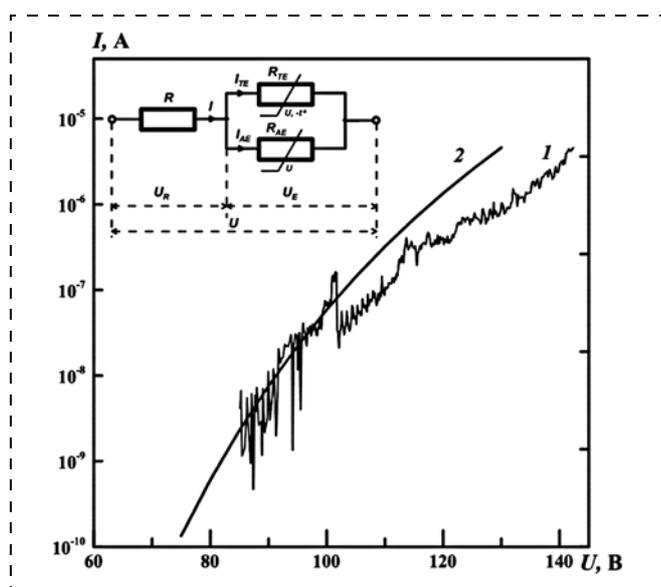


Рис. 2. Эмиссионные токи исследуемой УНТ: 1 — экспериментальная ВАХ; 2 — рассчитанный ток АЭ. На вставке — эквивалентная электрическая схема УНТ

Fig. 2. Emission currents of the investigated CNT: 1 — experimental VAC, 2 — calculated current of FE. On the insert — equivalent electric circuit of CNT

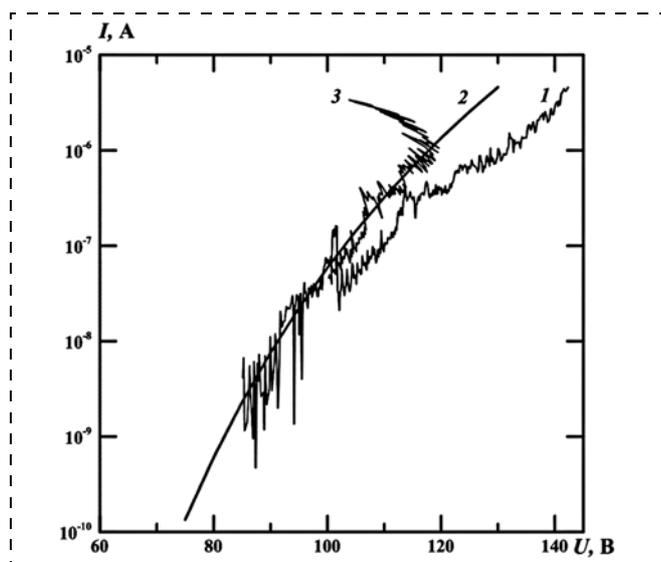


Рис. 3. Эмиссионные токи исследуемой УНТ: 1 — экспериментальная ВАХ; 2 — рассчитанный ток АЭ; 3 — сумма токов АЭ и ТЕ

Fig. 3. Emission currents of the investigated CNT: 1 — experimental VAC, 2 — calculated current of FE; 3 — sum of FE and TE currents

нии и получаем преобразованную характеристику (рис. 3). На данном рисунке видно, что имеет место появление участка с отрицательным сопротивлением, которое обусловлено разогревом конца нанотрубки и действием явления термоэлектронной эмиссии. Таким образом, при разогреве конца трубки до некоторой критической температуры появляется ток термоэлектронной эмиссии, напряжение на эмитирующем конце (U_E) падает. Вместе с этим падает ток АЭ (кривая 2). Таким образом, при увеличении плотности тока его термоэлектронная составляющая доминирует, а также продолжается разогрев конца трубки. Температура конца трубки растет и может достигнуть нескольких тысяч градусов. Такая температура нанотрубки приводит к ее разрушению, и эмиссионный ток деградирует. Само явление деградации связано с перегревом нанотрубки. Ниже проводятся необходимые расчеты, чтобы выявить условия, при которых эмиссионный процесс будет стабильным.

Расчет температуры разогрева конца одиночной углеродной нанотрубки

Нанотрубка разогревается при протекании в ней электрического тока. Ее температура не является одинаковой на двух ее концах. Предполагается, что конец нанотрубки, который контактирует с подложкой, не нагревается, и его температура остается равной температуре окружающей среды. Температура противоположного конца была вычислена в результате решения уравнения теплопроводности с учетом радиационного охлаждения и выделения теплоты, которая обусловлена протеканием тока [12]:

$$S \frac{d}{dx} \left(\lambda(T) \frac{dT}{dx} \right) dx - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) dx + I^2 \frac{R(T)}{L} dx = 0, \quad (3)$$

где $S = \pi(r^2 - r_0^2)$ — площадь поперечного сечения УНТ; r — внешний радиус УНТ; r_0 — внутренний радиус УНТ; $\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности вдоль оси УНТ; $T = T(x)$ — температура вдоль оси УНТ; T_0 — температура окружающих тел (подложки); L — длина УНТ; $R(T)/L$ — электрическое сопротивление единицы длины УНТ; η — коэффициент серости теплового излучения УНТ ($\eta < 1$), в нашем случае принимался равным 0,9; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ — постоянная Стефана—Больцмана; I — ток, протекающий через УНТ (эмиссионный ток).

Граничные условия для уравнения (3) имеют вид

$$T(0) = T_0; \quad \frac{dT(L)}{dx} = 0. \quad (4)$$

В работе [12] было получено аналитическое решение уравнения (3) в случае отсутствия радиаци-

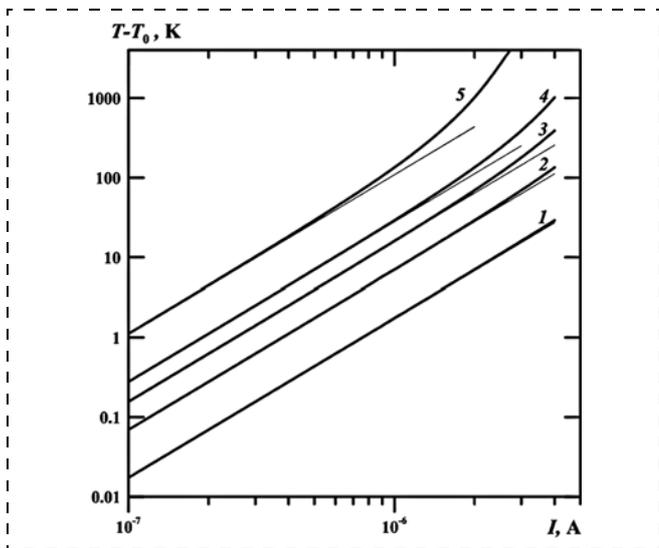


Рис. 4. Зависимость температуры перегрева эмитирующего конца УНТ от протекающего тока для УНТ разной длины: 1 — 0,5 мкм; 2 — 1,0 мкм; 3 — 1,5 мкм; 4 — 2,0 мкм; 5 — 4,0 мкм

Fig. 4. Dependence of the overheat temperature of the emitting end of CNT on the flowing current for CNTs of different lengths: 1 — 0.5 μm ; 2 — 1.0 μm ; 3 — 1.5 μm ; 4 — 2.0 μm ; 5 — 4.0 μm

онного охлаждения и при условии, что коэффициент теплопроводности λ , а также сопротивление R нанотрубки не зависят от температуры. Однако для УНТ имеет место температурная зависимость λ и R , поэтому результаты работы [12] нужно рассматривать как приближенные. При высоких температурах в силу ангармонизма длинноволновых колебаний и других причин теплопроводность твердого тела убывает по закону $1/T$, а именно [15]:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{\Theta}{T}, \quad (5)$$

где Θ — температура Дебая. Энергия фонона Дебая углеродных нанотрубок равна 0,103 эВ [16]. Соответственно, температура Дебая $\Theta = 1190$ К. Именно эта зависимость доминирует в области высоких температур, когда возможно возникновение термоэлектронной эмиссии. Поэтому для расчета разогрева нанотрубки была выбрана модель, представленная в работе [15].

Для оценки температуры эмитирующего конца УНТ численно решалось уравнение теплопроводности (3) с граничными условиями (4) с температурной зависимостью коэффициента теплопроводности вида (5). Значения параметров были следующими: $\lambda_0 = 140$ Вт/(м · К), $\Theta = 1190$ К. Внешний ($r = 20$ нм) и внутренний ($r_0 = 15$ нм) радиусы определялись в результате измерения с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Длина нанотрубки при расчетах температуры варьировалась от 0,5 до 4 мкм. Температура холодного конца нанотрубки, контактирующего с подложкой, принималась равной $T_0 = 300$ К. При выбранных значениях λ_0 и Θ в интервале температур 200...3000 К

коэффициент теплопроводности λ лежит в пределах 830...55 Вт/(м · К). Это соответствует литературным данным, согласно которым λ может изменяться от 3000 до 25 Вт/(м · К) [8].

Уравнение (3) решалось для различных значений тока I , и тем самым получалась зависимость $T = f(I)$, где T — температура эмитирующего конца (рис. 4).

На этом рисунке проведено сопоставление точного решения уравнения (3) с приближенным аналитическим решением, полученным при условии отсутствия радиационного охлаждения и постоянства коэффициента теплопроводности:

$$T(L) - T_0 = \frac{I^2 R}{2\lambda S} L. \quad (6)$$

Упрощенное решение является справедливым при малых температурах перегрева конца нанотрубки, когда перегрев не превышает 100 К. Точное численное решение должно быть использовано, когда перегрев превышает это значение. Различия результатов этих двух подходов в первую очередь определяется температурной зависимостью коэффициента теплопроводности (5). Этот коэффициент стоит в знаменателе формулы для расчета температуры перегрева. Когда он уменьшается, перегрев увеличивается. Температура перегрева растет пропорционально квадрату тока эмиссии. Эта величина становится значительной при токах через одиночную нанотрубку порядка единиц микроампера. В этой области могут появляться токи термоэлектронной эмиссии.

Обсуждение результатов

Электрическая схема протекания токов представлена на рис. 2. В соответствии с этой схемой ток эмиссии складывается из автоэлектронной и термоэлектронной составляющих. Этот ток представлен кривой 3 на рис. 3. Ток АЭ представлен на этом рисунке кривой 2. Очевидно, что при максимальном значении напряжения, при котором начинается участок отрицательного сопротивления, токи автоэлектронной и термоэлектронной эмиссии примерно равны. Дальнейший рост тока обусловлен термоэлектронной составляющей, а автоэлектронный ток уменьшается, изменяясь при этом по кривой 2.

Таким образом, участок отрицательного сопротивления вольт-амперной характеристики (см. рис. 3) обусловлен тем, что ток термоэлектронной эмиссии преобладает над автоэлектронным током. При этом конец нанотрубки уже перегрет до такой степени, что она может разрушаться. Напряжение и ток, при котором начинается участок отрицательного сопротивления, можно считать граничными. Как только суммарный ток превышает это значение, эмиссия становится нестабильной и начинаются процессы деградации.

Важно провести оценку условий, при которых возможна деградация эмиссионных токов. Существует условная граница тока, превышение которой вызывает быстрый перегрев конца нанотрубки и деградацию эмиссии. На самой границе полный ток равен сумме токов автоэлектронной и термоэлектронной эмиссий: $I = I_{TE} + I_{AE}$. В дальнейшем преобладает термоэлектронный ток. Поэтому в качестве условия смены механизма эмиссии можно выбрать равенство токов $I_{TE} = I_{AE}$ или $I_{TE}(T) = I/2$. Это условие позволяет оценить геометрические размеры углеродных нанотрубок катода при фиксированном значении протекающего тока, при котором начинается их разогрев.

Температура разогрева конца углеродной нанотрубки определяется током термоэлектронной эмиссии (I_{TE}) и геометрическими размерами нанотрубки, которые в конечном итоге определяют и ее электрическое сопротивление. Для приблизительной оценки температуры перегрева достаточно ограничиться формулой (6), которая, как показывают результаты точного расчета, приведенные на рис. 4, являются хорошей аппроксимацией. Сопротивление нанотрубки оценим по формулам

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad \rho = R_0 \frac{S_0}{L_0}, \quad (7)$$

где $S = \pi(r^2 - r_0^2)$ — площадь поперечного сечения УНТ. Из экспериментов было вычислено: $R_0 = 10$ МОм, $S_0 = 5,5 \cdot 10^2$ нм², $L_0 = 2,36$ мкм, $\rho = 2,33 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Выражение для тока термоэлектронной эмиссии имеет вид

$$I_{TE} = S_{CNT} \frac{4\pi m_n^*}{h^3} (kT)^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT}\right], \quad (8)$$

где $S_{CNT} = 2\pi r^2$ — площадь эмитирующей поверхности УНТ (площадь поверхности полусферы); r — внешний радиус УНТ; $m_n^* = 0,3m_0$ — эффективная масса электрона в УНТ; m_0 — масса свободного электрона; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; e — элементарный заряд; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϕ — работа выхода электрона из УНТ. В выражении (8) не учитывается понижение высоты барьера электрическим полем (эффект Шоттки).

Условная граница перехода стабильного процесса в нестабильный вычисляется из формул (7) и (8):

$$\frac{1}{2} I = S_{CNT} A (T(L))^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT(L)}\right]. \quad (9)$$

Подставляя (6) в (9), получаем

$$\frac{I}{S_{CNT}} = 2A \left(T_0 + \frac{I^2 \rho L^2}{2\lambda S^2} \right)^2 \exp\left[-\frac{\phi}{k \left(T_0 + \frac{I^2 \rho L^2}{2\lambda S^2} \right)}\right]. \quad (10)$$

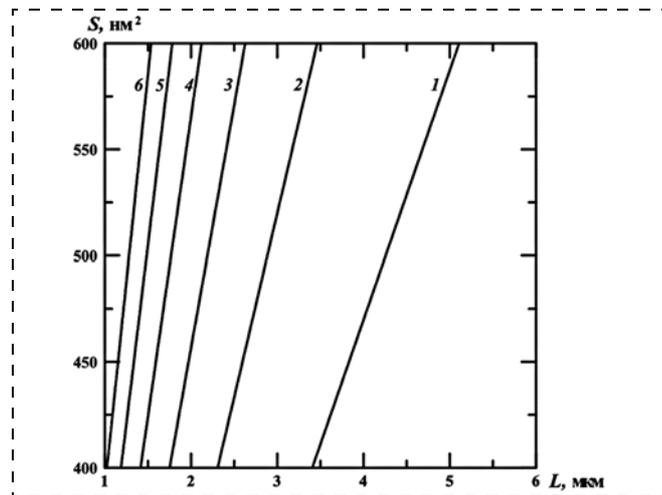


Рис. 5. Семейство зависимостей $S(L)$, для которых $I_{TE}(T) = I/2$. Значения тока I : 1 — 2 мкА, 2 — 3 мкА, 3 — 4 мкА, 4 — 5 мкА, 5 — 6 мкА, 6 — 7 мкА

Fig. 5. Family of dependences $S(L)$, for which $I_{TE}(T) = I/2$. Values of current I : 1 — 2 μ A, 2 — 3 μ A, 3 — 4 μ A, 4 — 5 μ A, 5 — 6 μ A, 6 — 7 μ A

Формула (10) позволяет вычислить площадь сечения и длину, которые соответствуют началу появления тока термоэлектронной эмиссии (I_{TE}) при заданном значении полного тока I (рис. 5). Этот рисунок представляет некоторые области в пространстве длина — площадь сечения углеродной нанотрубки. Это пространство разделено на области кривыми, которые рассчитаны для определенных токов. Данные кривые отражают границу, за которой наступает режим термоэлектронной эмиссии и деградации УНТ. Для каждой кривой справедливо утверждение: если длина нанотрубки больше, а площадь меньше, то мы переходим границу и попадаем в область деградации. При обратных соотношениях между параметрами, а именно: длина меньше граничной, а площадь больше, попадаем в область стабильности эмиссии.

Заключение

Изучение эмиссионных процессов с одиночной УНТ показало, что при увеличении тока происходит разогрев конца трубки, эмитирующего электроны. В этом случае наряду с автоэмиссионным током появляется ток термоэлектронной эмиссии. С увеличением тока температура перегрева увеличивается, ток определяется практически только термоэлектронной эмиссией. При этом сам процесс эмиссии становится нестабильным. Так, температура перегрева может превысить 2000 °С, и нанотрубка начнет разрушаться.

Для анализа этих процессов в работе разработан алгоритм, который опирается на численные расчеты тока автоэлектронной эмиссии и температуры перегрева. Показано, что при перегреве возникает участок отрицательного сопротивления. В этот момент начинает преобладать термоэлектронный

ток. Вычислена связь между силой тока, длиной и площадью поперечного сечения нанотрубки, которая позволяет оценить области, при которых могут развиваться деградация катода и эмиссия становится неустойчивой.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы Государственной поддержки научных исследований.

Список литературы

1. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки. Технология. Управление свойствами. Применение. Ульяновск: Стрелец, 2011. 479 с.
2. Chernozatonskii L. A., Gulyaev Y. V., Kosakovskaja Z. J., Sinitsyn N. I., Torgashov G. V., Zakharchenko Yu. F., Fedorov E. A., Val'chuk V. P. Electron field emission from nanofilament carbon films // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 233. P. 63–68.
3. Wang Q. H., Yan M., Chang R. P. H. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. P. 1294–1296.
4. Matsumoto T., Mimura H. Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 1637–1639.
5. Croci M., Arfaoui I., Stöckli T., Chatelain A., Bonard J.-M. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission // Microelectron. J. 2004. Vol. 35. P. 329–336.
6. Sabaut L., Ponard P., Mazellier J.-P., Legagneux P. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016. Vol. 34, N. 2. Mar/Apr.

7. Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J. A Fully-Sealed Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron // Scientific Reports 6. 2016 Article number: 32936.

8. Bocharov G. S., Eletsii A. V. Theory of Carbon Nanotube (CNT)-Based Electron Field Emitters // Nanomaterials. 2013. Vol. 3. P. 393–442.

9. Murphy E. L., Good R. H. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region // Phys. Rev. 1956. Vol. 102, N. 6. P. 1464–1473.

10. Mayer A., Lambin Ph. Quantum-mechanical simulations of field emission from carbon nanotubes // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 429–436.

11. Sun J. P., Zhang Z. X., Hou S. M., Zhang G. M. Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy // Appl. Phys. A. 2002. Vol. 75. P. 479–483.

12. Vincent P., Purcell S. T., Journe C., Binh V. T. Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 075406.

13. Лакалин А. В., Павлов А. А., Шаманаев А. А. Моделирование эмиссионных процессов углеродных нанотрубок // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. Вып. 1. С. 14–20.

14. Булярский С. В., Булярская С. А., Лакалин А. В., Дудин А. А., Орлов А. П., Павлов А. А., Басаев А. С., Кицюк Е. П., Шаманаев А. А., Шаман Ю. П. Работа выхода пучков углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 6. С. 3–7.

15. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 488 с.

16. Hone J., Llaguno M. C., Biercuk M. J., Johnson A. T., Batlogg B., Benes Z., Fischer J. E. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials // Appl. Phys. A. 2002. Vol. 74. P. 339–343.

S. V. Bulyarskiy¹, D. Sc., Professor, Head of Laboratory, bulyar2954@mail.ru, A. A. Dudin¹, Ph. D., Senior Researcher, alexanderdudin@msn.com, A. V. Lakalin^{1,2}, Ph. D., Senior Researcher, a.v.lakalin@mail.ru, A. P. Orlov¹, Ph. D., Researcher, andreyorlov@mail.ru, A. A. Pavlov¹, Ph. D., Deputy Director, alexander.a.pavlov@gmail.com, R. M. Ryazanov³, Researcher, r.m.ryazanov@gmail.com, A. A. Shamanaev³, Researcher, artemiy.shamanaev@tcen.ru

¹ Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation

² Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, 432017, Russian Federation

³ Technological Centre Scientific-Manufacturing Complex, Moscow, 124527, Russian Federation

Corresponding author:

Bulyarsky Sergey V., Professor, Head of Laboratory, Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487, Russian Federation

Heating of a Single Carbon Nanotube Due to an Emission Current Flow

Received on August 04, 2017
Accepted on September 08, 2017

A carbon nanotube is heated, when an emission current flows through it, increasing the share of the thermionic current in comparison with the field emission current. The article presents an analysis of the temperature rise of a single carbon nanotube and the conditions for appearance of a thermal field emission and, hence, of a negative section of a volt-ampere characteristic. A model of heating of a carbon nanotube was developed, and the overheating temperature of the end of this nanotube was calculated. The conditions for heating of a nanotube were received.

Keywords: Carbon nanotubes, field emission, thermionic emission

For citation:

Bulyarskiy S. V., Dudin A. A., Lakalin A. V., Orlov A. P., Pavlov A. A., Ryazanov R. M., Shamanaev A. A. Heating of a Single Carbon Nanotube under Flow of an Emission Current, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 10–18.

DOI: 10.17587/nmst.20.10-18

Introduction

The number of the works devoted to studying of the field emission and its applications is growing [1]. The diameter of the nanotubes is considerably less than their length, owing to which there is an important strengthening of the electric field at the end of the nanotube, which promotes emission of electrons. The first message concerning a possibility of occurrence of the field emission in the carbon nanotubes appeared in [2]. This phenomenon made the basis for a number of applications, important from the practical point of view: flat screens of monitors [3], tiny *x*-ray tubes [4], light-emitting devices [5], tiny vacuum lamps [6], and amplifiers of the terahertz range [7].

As a rule, the volt-ampere characteristic (VAC) of the cold cathode in the section of the prevailing field emission current is described by Fowler-Nordheim formula [8]. A detailed analysis of this model and its transition to the area of the thermionic emission is done in [9]. Calculations of the current of the field emission (FE) for the carbon nanotubes are presented, for example, in [10]. The Fowler-Nordheim dependence itself in a convenient form looks like the following [11]

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \varphi^2 t(y)} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}\varphi^{3/2}\theta(y)}{3heE}\right), \quad (1)$$

where $t(y) = 1 + 0,1107y^{1,33}$; $\theta(y) = 1 - y^{1,69}$; $y = \frac{e}{\varphi} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}$,

m — mass of an electron (kg); e — elementary charge (C), ϵ_0 — electric constant (F/m), h — Planck constant (J · s), E — intensity of the electric field (V/m), φ — work function of an electron (J), J — density of current of FE (A/m²), $t(y)$ and $\theta(y)$ — weakly changing functions, which, when formula (1) is compared with the experimental data, can be assumed as equal to one without an error increase in the definition of the work function. If we neglect the weak power dependence of functions $t(y)$ and $\theta(y)$ by assuming that $t(y) \approx 1$ and $\theta(y) \approx 1$, then, after substitution of all the constants and transfer of the work function into eV we will get the following expression:

$$J = 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \varphi^{3/2}}{E}\right), \quad (2)$$

In which $[\varphi] = \text{eV}$, $[E] = \text{V/m}$, $[J] = \text{A/m}^2$.

During research of FE it was discovered, that the emitting end of the nanotube was warmed up during the flow of the emission current, and its temperature was proportional to the square of the density of the current [12]. Heating of the nanotube leads to appearance of the currents of the thermionic emission, which can be big at a high density of the current and even surpass the currents of the field emission. Besides, the nanotube has a certain resistance, which brings a certain contribution to VAC, assuming a part of the voltage, when the densities are high. Thus the experimenters, who determine the work function using only the Fowler-Nordheim dependence, make two system mistakes: they ignore, firstly, the thermoionic emission, and, secondly, — a voltage drop in the nanotube.

The given work presents experimental studies of the emission currents of a single carbon nanotube in a wide range of the current densities, the discovered deviations of VAC from the Fowler-Nordheim dependence, the calculations of the heating temperature of the nanotube, analysis of the conditions, when the nanotube's resistance and the current of the thermoionic emission have a considerable influence on VAC, and also an algorithm for calculation of the parameters of a

carbon nanotube, namely, of the electric resistance, and the dependence of the heating temperature of the nanotube on the strength of the current.

Experimental results

Carbon nanotubes (CNT) were grown by the method of chemical deposition (CVD) from the gas phase on a silicon substrate, on which a catalyst from a two-layer metal film was deposited: titanium — 10 nm and nickel — 2 nm. The catalyst was covered by the silicon oxide, in which windows were opened with diameter of 0.7 μm. The growth of CNT was carried out in CVD mode in a flow of acetylene with addition of ammonia in relation 3:1. The synthesis temperature was 600 °C. The results of the growth were single multiwall carbon nanotubes with the height of 2...3 μm (fig. 1).

The measurements were done in high vacuum in the chamber of the two-beam FEI Helios NanoLab 650i system. For VAC measurements on a direct current the programmed two-channel source-measuring instrument Source Meter 2634B from Keithley Company was applied. The given instrument was optimized for measurements of the low-current signals up to 10⁻¹⁵ A and equipped with special screened triaxial outlets with the function of compensation for the super low currents. Experimental VAC of emission current of a single multiwall nanotube (fig. 2) was the initial version for the further processing.

The insert to fig. 2 presents an electric circuit, in which the emission current flows. This current has two components: field and thermionic ones, at that, each process is characterized by its nonlinear resistance (R_{AE} and R_{TE}). The total voltage applied to circuit (U) is a sum of the voltages, one of which is the resistance of the nanotube (U_R), while the other one is the non-linear resistance of the emitting end of the nanotube (U_E).

The given circuit dictates the following precedence rule.

1. FE current is calculated (the calculation is presented in [13]). At that, the work function is selected so [14] that the field current coincides with the initial site of the experimental volt-ampere characteristic (fig. 2).

2. A deviation of the experiment from the calculation is due to the voltage drop on the carbon nanotube. This voltage drop is calculated as the difference between the experimental and calculated values of the emission current, which gives VAC of the carbon nanotube itself and a possibility of definition of its resistance. We subtract the voltage drop from the total volt-ampere characteristic on its resistance and we get a transformed characteristic (fig. 3). In the figure it is visible, that we have an occurrence of a site with a negative resistance, which is due to the warming up of the end of the nanotube and action of the phenomenon of the thermionic emission. Thus, when the end of the tube is heated up to a certain critical temperature the current of the thermionic emission appears, and the voltage on the emitting end (U_E) drops. At the same time FE current (curve 2) also decreases. Thus, at the increase of the density of the current its thermionic component dominates, and also the warming up of the end of the tube continues. The temperature of the end of the tube grows and can reach several thousand degrees. Such a temperature of the nanotube leads to its destruction, and the emission current degrades. The phenomenon of degradation itself is connected with overheating of the nanotube. Below the calculations are presented, necessary to reveal the conditions, at which the emission process will be stable.

Calculation of the temperature of heating of the end of a single carbon nanotube

A nanotube is heated, when an electric current flows through it. Its temperature is not identical on its two ends. It is assumed that the end of the nanotube, which contacts the substrate, is not heated, and its temperature remains equal to the ambient temperature. The temperature of the opposite end is calculated in accordance with the equation of heat conductivity taking into account the radiation cooling and allocation of warmth, which is caused by the flow of the current [12]:

$$S \frac{d}{dx} \left(\lambda(T) \frac{dT}{dx} \right) dx - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) dx + I^2 \frac{R(T)}{L} dx = 0, \quad (3)$$

where $S = \pi(r^2 - r_0^2)$ — area of CNT cross section, r — external radius of CNT, r_0 — internal radius of CNT, $\lambda(T)$ — coefficient of heat conductivity along CNT axis, $T = T(x)$ — temperature along CNT axis, T_0 — temperature of the surrounding bodies (substrate), L — length of CNT, $R(T)/L$ — electric resistance of a unit of length of CNT, η — coefficient of greyness of the thermal radiation of CNT ($\eta < 1$), in our case it was assumed as equal to 0.9, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м² · К⁴) — Stefan-Boltzmann constant, I — current flowing through CNT (emission current).

The boundary conditions for the equation (3) look like the following:

$$T(0) = T_0; \quad \frac{dT(L)}{dx} = 0. \quad (4)$$

In [12] we got an analytical solution to equation (3) in case of absence of the radiation cooling and the condition that heat conductivity coefficient λ , and also resistance R of the nanotube do not depend on temperature. However, for CNT there is a temperature dependence of λ and R , therefore the results of the work should be considered as approximate. At high temperatures due to anharmonicity of the long-wave fluctuations and other reasons the heat conductivity of a solid body decreases according to the following law of $1/T$, namely [15]:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{\Theta}{T}, \quad (5)$$

where Θ — Debye temperature. The energy of Debye phonon of the carbon nanotubes equals to 0.103 eV [16]. Accordingly, Debye temperature is $\Theta = 1190$ K. Exactly this dependence dominates in the field of high temperatures, when occurrence of a thermionic emission is possible. Therefore, for calculation of heating of a nanotube we selected the model presented in [14].

For estimation of the temperature of the emitting end of CNT the equation of heat conductivity (3) was numerically solved with the boundary conditions (4) with the temperature dependence of the coefficient of conductivity of the kind (5). The values of the parameters were the following: $\lambda_0 = 140$ W/(m · K), $\Theta = 1190$ K. The external ($r = 20$ nm) and internal ($r_0 = 15$ nm) radiuses were determined as a result of measurement by means of a transmission electron microscope. During the calculations of temperature the length of the nanotube varied from 0.5 up to 4 μm. The temperature of the cold end of the nanotube, contacting with the substrate, was assumed as equal to $T_0 = 300$ K. At the selected values of λ_0 and Θ in the range of temperatures of 200...3000 K the coefficient of heat conductivity is within the limits of 830...55 W/(m · K).

This corresponds to the literature data, according to which λ can vary from 3000 up to 25 W/(m · K) [8].

The equation (3) was solved for various values of current I , and, thus, the dependence $T = f(I)$ was obtained, where T — temperature of the emitting end (fig. 4).

In the figure a comparison is presented of the accurate solution of the equation (3) with the approximated analytical solution received under condition of absence of the radiation cooling and constancy of the coefficient of heat conductivity:

$$T(L) - T_0 = \frac{I^2 R}{2\lambda S} L. \quad (6)$$

The simplified solution is fair for the low temperatures of overheating of the end of the nanotube, when the temperature does not exceed 100 K. The accurate numerical solution should be used, when the overheat exceeds this limit. The difference in the results of these approaches, first of all, is defined by the temperature dependence of the coefficient of heat conductivity (5). This coefficient is in the denominator of the formula for calculation of the overheat temperature. When it decreases, the overheat increases. The overheat temperature grows proportionally to the square of the current of emission. This value becomes considerable at the value of the currents flowing through a single nanotube of about units of a microampere. In this area currents of the thermionic emission may appear.

Discussion of the results

The electric circuit of the flow of the currents is presented in fig. 2. According to this circuit the emission current consists of the field and thermionic components. This current is presented by curve 3 in fig. 3. In this figure FE current is presented by curve 2. It is obvious that at the maximal value of the voltage, at which the section of the negative resistance begins, the currents of the field and thermionic emissions are roughly equal. The further growth of the current is determined by the thermionic component, while the field current decreases, thus changing by curve 2.

Thus, the site of the negative resistance of VAC (see fig. 3) is determined by the fact that the current of the thermionic emission prevails over the field current. At that, the end of the nanotube is already overheated to such a degree, that it may collapse. The voltage and the current, at which the site of the negative resistance begins, can be considered as the boundary ones. As soon as the total current exceeds this value, the emission becomes unstable and the degradation processes begin.

It is important to estimate the conditions, at which a degradation of the emission currents is possible. There is a conditional boundary of the current, the excess of which causes a fast overheat of the end of the nanotube and degradation of emission. On the border itself the full current is equal to the sum of the currents of the field and thermionic emissions $I = I_{TE} + I_{AE}$. Subsequently the thermionic current prevails. Therefore, as a condition for a change of the emission mechanism it is possible to choose equality of currents $I_{TE}(T) = I_{AE}$ or $I_{TE}(T) = I/2$. This condition allows us to estimate the geometrical sizes of the carbon nanotubes of the cathode at a fixed value of the flowing current, at which their warming up begins.

The temperature of heating of the end of CNT is defined by the current of the thermionic emission (I_{TE}) and the geometrical sizes of the nanotube, which in the long run also determine its electric resistance. For a rough estimate of the

temperature of overheating it is enough to use formula (6), which, as the results of the accurate calculation presented in fig. 4 show, provides a good approximation. We will estimate the resistance of the nanotube under the following formulas:

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad \rho = R_0 \frac{S_0}{L_0}, \quad (7)$$

where $S = \pi(r^2 - r_0^2)$ — area of the cross section of CNT. The following was calculated from the experiments: $R_0 = 10 \text{ M}\Omega$, $S_0 = 5.5 \cdot 10^2 \text{ nm}^2$, $L_0 = 2.36 \text{ }\mu\text{m}$, $\rho = 2.33 \cdot 10^{-3} \text{ }\Omega \cdot \text{m}$. The expression for the current of the thermionic emission looks like the following:

$$I_{TE} = S_{CNT} \frac{4\pi m_n^*}{h^3} (kT)^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT}\right], \quad (8)$$

where $S_{CNT} = 2\pi r^2$ — area of the emitting surface of CNT (area of the surface of a hemisphere), r — external radius of CNT, $m_n^* = 0,3m_0$ — effective mass of an electron in CNT, m_0 — mass of a free electron, h — Planck constant, k — Boltzmann constant, T — absolute temperature, e — elementary charge, ε_0 — electric constant, ϕ — work function of an electron from CNT. The expression (8) does not take into account lowering of the height of the barrier by the electric field (Schottky effect).

The conditional border of the transition of a stable process into an unstable one is calculated in accordance with formulas (7) and (8):

$$\frac{1}{2} I = S_{CNT} A(T(L))^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT(L)}\right]. \quad (9)$$

By substituting (6) in (9), we get

$$\frac{I}{S_{CNT}} = 2A \left(T_0 + \frac{I^2 \rho L^2}{2\lambda S^2} \right)^2 \exp\left[-\frac{\phi}{k \left(T_0 + \frac{I^2 \rho L^2}{2\lambda S^2} \right)}\right]. \quad (10)$$

Formula (10) allows us to calculate the area of section and the length, which correspond to the beginning of appearance of the current of the thermionic emission (I_{TE}) at a preset value of a full current I (fig. 5). This figure presents certain fields in the space of the length — section area of CNT. This space is divided into areas by curves, which were calculated for certain currents. The given curves reflect the border, beyond which there is a mode of the thermionic emission and degradation of CNT. For each curve the following statement is fair: if the length of a nanotube is more, and the area is less, we cross the border and get into the degradation area. At the reverse correlations between the parameters, namely: the length is less than the boundary one, and the area is more, we get into the area of stability of emission.

Conclusion

Studying of the emission processes with a single CNT demonstrated that an increase of the current causes warming up of the end of the tube emitting the electrons. In this case alongside with the autoemission current a current of thermionic emission appears. With an increase of the current the overheat temperature increases, the current is determined practically only by the thermionic emission. At that, the process itself of the emission becomes unstable. So, the overheat temperature can exceed $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, and the nanotube will start to collapse.

For analysis of these processes an algorithm was developed, relying on the numerical calculations of the current of the field emission and the overheat temperature. It was demonstrated that overheating caused an appearance of a site of a negative resistance. At that moment the thermionic current began to prevail. A bond between the force of the current, the length and the area of cross-section of the nanotube was calculated, which allowed to estimate the areas in which a degradation of the cathode could develop and the emission would become unstable.

The work was done with support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the program of the State Support for Scientific Researches.

References

1. Bulyarskiy S. V. *Uglerodnye nanotrubki. Tehnologiya. Upravlenie svoystvami. Primenenie*. Ulyanovsk: Strezhen', 2011. 479 p. (in Russian).
2. Chernozatonskii L. A., Gulyaev Y. V., Kosakovskaja Z. J., Sinitsyn N. I., Torgashov G. V., Zakharchenko Yu. F., Fedorov E. A., Val'chuk V. P. Electron field emission from nanofilament carbon films, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 233, pp. 63—68.
3. Wang Q. H., Yan M., Chang R. P.H. Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, pp. 1294—1296.
4. Matsumoto T., Mimura H. Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, pp. 1637—1639.
5. Croci M., Arfaoui I., Stöckli T., Chatelain A., Bonard J.-M. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission, *Microelectron. J.* 2004, vol. 35, pp. 329—336.
6. Sabaut L., Ponard P., Mazellier J.-P., Legagneux P. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2016, vol. 34, no. 2. Mar/Apr.
7. Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J. A Fully-Sealed Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron, *Scientific Reports* 6, 2016, Article number: 32936.
8. Bocharov G. S., Eletsii A. V. Theory of Carbon Nanotube (CNT)-Based Electron Field Emitters, *Nanomaterials*, 2013, vol. 3, pp. 393—442.
9. Murphy E. L., Good R. H. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region, *Phys. Rev.*, 1956, vol. 102, no. 6, pp. 1464—1473.
10. Mayer A., Lambin Ph. Quantum-mechanical simulations of field emission from carbon nanotubes, *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 429—436.
11. Sun J. P., Zhang Z. X., Hou S. M., Zhang G. M. Work function of single-walled carbon nanotubes determined by field emission microscopy, *Appl. Phys. A.*, 2002, vol. 75, pp. 479—483.
12. Vincent P., Purcell S. T., Journe C., Binh V. T. Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission, *Phys. Rev. B.*, 2002, vol. 66, pp. 075406.
13. Lakalin A. V., Pavlov A. A., Shamanaev A. A. Modelling of Emission Processes in Carbon Nanotubes, *Russian Microelectronics*, 2017, vol. 46, no. 1, pp. 12—17 (in Russian).
14. Bulyarsky S. V., Bulyarskaya S. A., Lakalin A. V., Dudin A. A., Orlov A. P., Pavlov A. A., Basayev A. S., Kitsyuk E. P., Shamanayev A. A., Shaman Yu. P. Work Function of Carbon Nanotube Bundles, *Nano- i Microsistemnaya tehnika*, 2015, no. 6, pp. 3—7 (in Russian).
15. Ziman J. M. *Electrons and phonons*. Oxford at the Clarendon press, 1960.
16. Hone J., Llaguno M. C., Biercuk M. J., Johnson A. T., Batlogg B., Benes Z., Fischer J. E. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials, *Appl. Phys. A.*, 2002, vol. 74, pp. 339—343.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.3.049.77.002

DOI: 10.17587/nmst.20.19-25

В. К. Смолин, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: niis@niis.nnov.ru
ФГУП "ФНПЦ НИИ измерительных систем им. Ю. Е. Седакова", Нижний Новгород

ПЛЕНКИ ОКСИДА ГЕРМАНИЯ (II): ПРИМЕНЯЕМОСТЬ

Поступила в редакцию 27.06.2017

Рассмотрены отдельные характеристики оксида германия (II) (монооксид германия), методы осаждения, обработки и модификации. Показаны на конкретных примерах возможные направления их применения в различных процессах формирования элементов микро- и нанoeлектронных устройств.

Ключевые слова: германий, монооксид германия, травление, контактная маска модифицирование, нанокристалл, нанокластер

Введение

Кремний является основным материалом современной электроники: на его основе изготавливаются 95 % интегральных схем и свыше 90 % полупроводниковых приборов и устройств. Развитие технологии полупроводниковых интегральных схем в значительной мере обязано тому факту, что на поверхности кремния может быть получен термическим окислением устойчивый многофункциональный оксид—диоксид кремния, пленка которого пригодна как для диэлектрической изоляции элементов схем, так и для маскирования в процессах литографии, диффузии, ионной имплантации и термокомпрессионного соединения подложек (бондинг). Аналогичный диоксид (GeO_2 , оксид германия (IV)) на поверхности германия не обладает такими уникальными свойствами [1, 2]. В последние годы, однако, предпринимаются попытки формирования по планарной технологии транзисторов с изоляцией затвора пленками на основе оксидов германия [3].

Оксид германия (IV) используется в основном в качестве оптического материала для создания широкоугольных объективов и в линзах объективов оптических микроскопов; прозрачен в инфракрасном диапазоне спектра. Смесь диоксида кремния и диоксида германия используется в качестве материала для оптических волокон [4]. Диоксид германия позволяет заменить диоксид титана в качестве легирующей примеси, что исключает необходимость в последующей термической обработке, которая делает волокно хрупким [5].

Оксид германия (IV) является промежуточным продуктом при производстве чистого германия и

его соединений, а также используется в качестве катализатора при производстве полиэтилентерефталовой смолы [6].

Пленки монооксида германия (оксида германия (II)) нашли свое применение в конструкциях и способах обработки элементов электронной техники.

Элементы структур изделий электронной техники

В отечественной электронике монооксид германия начали применять с середины 60-х годов в качестве диэлектрика тонкопленочных конденсаторов [7]. Конденсаторные структуры Al—GeO—Al при толщине диэлектрика 0,9...1,0 мкм имеют удельную емкость 10^5 пФ·см⁻², тангенс угла диэлектрических потерь B в пределах 0,001...0,006 (на частоте 1кГц), предельную напряженность электрического поля $(0,6...1,2) \cdot 10^6$ В·см⁻¹. Пленки монооксида германия получают в основном методом термического испарения в вакууме при температуре подложки порядка 473 К и скоростях осаждения 1...10 нм·с⁻¹.

По сравнению с монооксидом кремния (SiO) монооксид германия характеризуется более низкой температурой испарения (1000...1150 К), что снижает вероятность загрязнения пленки в процессе осаждения, а также большей диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\text{GeO}} = 10...12$; $\epsilon_{\text{SiO}} = 5...6,8$) и вдвое меньшим рабочим напряжением конденсаторных структур при одинаковых толщинах диэлектрика [8]. В конденсаторах с диэлектриком SiO/GeO удается увеличить значения рабочих напряжений [9, 10]. При использовании супермногослойных диэлектриков, состоящих из нескольких десятков чередующихся слоев SiO и GeO (с толщиной каж-

дого слоя менее длины свободного пробега носителей заряда), обеспечивалось увеличение электрической прочности и уменьшение вероятности лавинного пробоя по сравнению с однослойными диэлектриками [11].

Нами исследовались конденсаторы с двухслойным диэлектриком GeO/GeO. Было установлено, что конденсаторы, изготавливавшиеся с разрывом циклов осаждения диэлектрика, имели предельную напряженность электрического поля в 1,5...1,6 раза выше по сравнению с однослойным диэлектриком. Это обусловлено, по-видимому, тем, что образование пор во втором слое происходит независимо от наличия пор в предыдущем слое и вероятность образования сквозной поры в двухслойном диэлектрике снижается.

Монооксид германия используется в качестве защитного слоя тонкопленочных элементов плат герметичных микросборок [12] и изолирующего слоя между составными элементами конструкций [13].

Для создания ориентационного порядка в жидких кристаллах (ЖК) при их нанесении на подложки изделий электронной техники применяют оксиды металлов [14]. Ориентация молекул ЖК происходит за счет их взаимодействия с пространственной периодической микроструктурой оксида, сформированной в процессе напыления. Возможность получения однородно ориентированных слоев ЖК с помощью косонапыленных пленок впервые показана в работе [15]. Практическое значение этого метода для ЖК-устройств стимулировало исследования особенностей явления ориентации, которые относились главным образом к пленкам SiO и GeO [15—17].

Использование пленок на основе монооксида германия в качестве маскирующего материала при формировании элементов схем

Проблема жидкостного химического травления пленок монооксида германия не выходит за рамки задач химической обработки поверхности германия. Во-первых, реальная поверхность монокристалла германия представляет собой композицию Ge—GeO₂—GeO [18]. Во-вторых, травление германия происходит в два этапа, в первом из которых происходит образование монооксида, а затем — диоксида германия с последующим удалением продуктов реакции [19]. Для образования растворимых в воде комплексов обычно используют анионы F или гидроксил — ион (OH). В роли окислителя наиболее часто применяют HNO₃ и H₂O₂ [20]. Например, в работе [21] приведен травитель пленки GeO состава H₃PO₄:HNO₃:H₂O₂ = 6:3:4.

При проведении экспериментов по травлению монооксида германия нами были использованы травители на основе перекиси водорода, так как при их использовании можно достичь минимальных загрязнений обрабатываемой поверхности. Ско-

рость травления пленок GeO в травителе, содержащем одну часть H₂O₂ и три части 10...15 %-го раствора карбоновой кислоты (например, шавелевой), составляет 4...5 мкм·мин⁻¹, а в растворе H₂O₂:NH₄OH = 3:1 скорость травления в два раза меньше, однако при этом обеспечивается более высокое качество процесса. Травление в перекисных растворах проводится при температурах 308...313 К. Следует отметить, что перекисно-аммиачные растворы относятся к наиболее часто используемым средствам для обезжиривания поверхности подложек [22].

Относительная простота нанесения и обработки пленок GeO позволили использовать их в качестве маскирующего материала в процессах формирования пленочных элементов. Впервые контактная маска на основе GeO была применена для формирования контактных окон в слое SiO толщиной 1,5...2,5 мкм на платах с двухуровневой алюминиевой металлизацией [23]. Слой GeO толщиной 6...8 мкм наносили в вакууме 10⁻³ Па со скоростью 8...10 нм·с⁻¹. Удаление контактной маски проводилось в тех же растворах, что и формирование элементов маски. Точность выполнения контактных окон размерами 0,25 × 0,25 мм была не хуже 20 мкм при неровности края 2...3 мкм.

Маски на основе GeO толщиной 2...4 мкм использовались при формировании резистивных элементов керметного типа Al + Al₂O₃ на подложках из алюмооксидной керамики (ВК-100) при ее облучении ионами H⁺ или He⁺ с энергией 80 кэВ и дозах (3...8) · 10¹⁷ ион·см⁻² [24]. Минимальный размер резистивных элементов составлял 100 мкм, а удельное сопротивление резистивного слоя — 2...200 кОм на квадрат.

В целях упрощения визуального контроля элементов предложена контактная маска на основе GeO + PbO. Введение PbO в исходный состав испаряемого материала в количестве от 15 до 40 % по массе позволяет снизить его стоимость и в 2...3 раза повысить показатель контрастности. Выбор оксида свинца в качестве модифицирующей добавки обусловлен близкой к GeO температурой плавления и аналогичностью составов травителей оксидов свинца и германия. Скорость травления пленок GeO + PbO, осажденных при скоростях 1,8...2,2 нм·с⁻¹ и температуре подложки 373 К, была в 1,6...5 раз меньше, чем для пленок GeO, полученных при аналогичных условиях [25].

Геттерирование примесей в кремниевых подложках с использованием пленки монооксида германия

Геттерирование — это процесс растворения нежелательных примесей с их последующей диффузией и преципитацией в специально созданных областях пластины (геттер), где они не оказывают вредного влияния на работу приборов. Различают внутреннее и внешнее геттерирование. Внешнее

геттерирование обычно осуществляют путем создания внешнего механического геттера, осаждения пленок различного типа либо ионной имплантацией и лазерным воздействием на обратную сторону пластины [26, 27].

В последнее время интерес к внешнему геттерированию возрос. Это связано с несколькими причинами:

- использованием монокристаллов с низким содержанием кислорода $\leq 5 \cdot 10^{17}$ ат./см³, когда преципитация кислорода практически не происходит;
- внедрением, с одной стороны, низкотемпературных процессов, с другой — переходом к быстрым термическим процессам, когда атомные перемещения осуществляются на малые расстояния за малые времена;
- использованием приборных структур, где активной областью является не приповерхностный слой, а объем пластины, как это имеет место в приборных структурах для силовой электроники.

Экспериментально установлено, что пленка GeO толщиной несколько микрометров, нанесенная на поверхность монокристаллического кремния и защищенная сверху слоем SiO или SiO₂, после отжига в вакууме при температурах порядка 870 К оказывает существенное влияние на примесно-дефектный состав приповерхностного слоя подложки [28, 29]. Это обусловлено следующими явлениями, протекающими в структуре Si—GeO—SiO (SiO₂) при термообработке:

- возникающие механические напряжения вблизи границы раздела, обусловленные структурными различиями и несовпадениями коэффициентов термического расширения подложки и материалов пленочной структуры, стимулируют распад примесных атмосфер вблизи дефектов;
- монооксид германия является метастабильным соединением, которое при повышенных температурах переходит в диоксид германия и чистый германий, при этом происходит захват пленкой примесей, прежде всего кислорода, из кремния; защитная пленка SiO (SiO₂) активизирует канал геттерирования примесей из подложки, блокируя попадание в активный слой GeO примесей из внешней среды;
- генерация неравновесных точечных дефектов, обусловленная структурными превращениями в монооксиде германия, сопровождается локальными изменениями полей упругих напряжений, возникновением упругих волн и перераспределением примесей, в частности, диффузией примесей от экранируемых ими дефектов.

Использование пленок монооксида германия для создания нанокристаллических структур

Интерес к исследованиям нанокластеров германия в диэлектриках обусловлен перспективами

использования таких структур в оптоэлектронных приборах и в устройствах энергонезависимой памяти.

Для создания нанокристаллов Ge в пленках GeO₂ использовалось осаждение из газовой фазы пленки монооксида [31]. Германий испарялся в среде инертного газа (Ar или He) с примесями кислорода и воды. В зоне осаждения образовавшийся летучий монооксид германия из охлаждающегося газа-носителя осаждался в виде твердой фазы. При определенной температуре происходила декомпозиция термически неустойчивого твердофазного монооксида германия на гетерофазную систему Ge:GeO₂. Модификация размеров нанокристаллов Ge в процессе синтеза осуществлялась за счет вариации температуры подложки и скорости конденсации монооксида германия.

В работах [32, 33] продемонстрирован способ создания наноразмерных германиевых проволок на поверхности кремния посредством локальной модификации твердой пленки монооксида германия GeO с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Локальный распад метастабильной пленки GeO на Ge и GeO₂ осуществляется при протекании электрического тока большой плотности под иглой атомно-силового микроскопа. Такие структуры, по-видимому, можно использовать для создания миниатюрных датчиков давления [34].

Заключение

Актуальность исследований гетероструктур, содержащих германий и его соединения, несомненна. Накопленный опыт получения, обработки и модификации пленок монооксида германия, в общих чертах изложенный в данной статье, демонстрирует большие возможности их применения для создания структур микро- и нанoeлектроники.

Список литературы

1. Белоцветов А. В., Бесков С. Д., Ключников Н. Г. Химические технологии. Изд. 3. М.: Просвещение, 1976. 320 с.
2. Денисов В. М., Истомина С. А., Подкопаев О. И. Германий, его соединения. Екатеринбург: РАН, Уральское отделение института металлургии, 2002. 600 с.
3. Zhang R., Iwasaki N., Taoka N., Takenaka M., Takagi Sh. High-Mobility Ge pMOSFET with 1-nm EOT Al₂O₃/GeO_x/Ge Gate Stack Fabricated by Plasma Post Oxidation // IEEE Transaction on Electron Devices. 2012. Vol. 59, iss. 2. P. 335–341.
4. Robert D. Brown. Jr. URL: GERMANIUM — minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/220400.pdf. U. S. Geological Survey (2000).
5. Chapter Iii: Optical Fiber For Communications. URL: www.sri.com/policy/csted /reports/sandt/techin2/chp3.html
6. Thiele, Ulrich K. The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly (ethylene terephthalate) // Polycondensation International Journal of Polymeric Materials. 2001. Vol. 50, N. 3. P. 387–394.
7. Филимонов В. Ф., Криков В. С., Костаинц Р. А., Коробов А. И. и др. . Пленочный конденсатор постоянной емкости. Патент СССР № 3180705, опубл. 26.03.1966.
8. Сахаров Ю. Г., Чернобровкин Д. И. Сравнительные характеристики конденсаторов на основе монооксида крем-

ния и монооксида германия // Электронная техника, сер. "Материалы", вып. 6. 1969. С. 82—86.

9. Шнаревич Е. И., Рыбинский О. А., Злобин В. А. Диэлектрики интегральных схем. М.: Энергия, 1975. 120 с.

10. Гольдберг И. Л., Чебоненко Л. И., Вайсберг И. И., Зыков В. С. Способ изготовления пленочных конденсаторов. А. с. СССР № 288153, опубл. 03.12.1970.

11. Панков Ю. Д., Камин В. А., Пестов Ю. В. Супермногослойные диэлектрические пленки на основе окислов кремния и германия // Сб. рефератов "Тонкие диэлектрические пленки" Всесоюзной конференции "Физика диэлектриков и перспективы ее развития". Ленинград, 22—26 октября 1973 г. Т. 3. С. 79—80.

12. Седаков А. Ю., Смолин В. К. Тонкопленочные элементы микроэлектроники: основы проектирования и изготовления. М.: Радиотехника, 2011. 168 с.

13. Берсегянц Р. О., Лукьянчук В. Е., Лаврентьев В. И., Цылкин Р. З., Хазанов И. И. Способ изготовления пленочной термопары. А. с. СССР № 359541, опубл. 03.12.1972.

14. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское, 1986. 104 с.

15. Janning J. L. Thin film surface orientation for liquid crystals // Appl. Phys. Lett. 1972. Vol. 21, N. 4. P. 173—174.

16. Горбунов О. Б., Мухаев А. А., Курчаткин С. П., Севостьянов В. П., Филиппенко В. Я., Финкильштейн С. Х. Ориентация жидких кристаллов с помощью косонапыленных пленок монооксида германия // Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 3. С. 467—470.

17. Амосова Л. П. Влияние условий напыления пленок окислов полупроводников и металлов на ориентацию жидких кристаллов // Оптический журнал. 2013. Т. 80, № 3. С. 68—78.

18. Родес Р. Г. Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М.: Металлургия, 1968. 371 с.

19. Практикум по химии твердых веществ: учеб. пособие / Под ред. С. И. Кольцова, В. Г. Корсакова, В. М. Смирнова. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1985. 224 с.

20. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.

21. Гимпельсон В. Д., Радионов Ю. А. Тонкопленочные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники. М.: Машиностроение, 1976. 328 с.

22. Полтавцев Ю. Г., Князев А. С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. Киев: Техніка, 1990. 206 с.

23. Смолин В. К., Фомин В. И., Уткин В. П., Маленская В. П. Способ изготовления контактных окон в гибридных

схемах с многослойной металлизацией. А. с. СССР 554753, зарегистр. 21.12.1976.

24. Анисимов С. И., Смолин В. К. Резистивные элементы микросборок на основе слоев керметного типа $Al + Al_2O_3$, полученных ионной бомбардировкой // Теоретические и прикладные вопросы проектирования, подготовки производства и технологии микроэлектронных устройств: Сб. науч. тр. по микроэлектронике. Вып. 1. Под общей ред. проф. Ю. Е. Седакова. М.: ЦНИИатоминформ, 1990. С. 120—128.

25. Смолин В. К. Контактная маска. А. с. СССР 1082245, зарегистр. 22.11.1983.

26. Лабунов В. А., Баринов И. Л., Бондаренко В. П., Дорофеев А. М. Современные методы геттерирования в технологии полупроводниковой электроники // Зарубежная электронная техника. 1983. Вып. 11. С. 3—66.

27. Скупов В. Д., Смолин В. К. Способ геттерирующей обработки подложек кремния. Патент РФ 213467, опубл. 10.08.1999.

28. Гусев В. К., Перевошиков В. А., Скупов В. Д., Смолин В. К. Геттерирующие свойства пленок монооксида германия // Труды третьей Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники", (Дивноморское, 8—13 сентября 1996 г.). Таганрог: Таганрогский РТИ, 1996. 35 с.

29. Скупов В. Д., Гусев В. К., Смолин В. К. Способ обработки пластин монокристаллического кремния. Патент РФ 2119693, опубл. 27.09.1998.

30. Алфимов С. М., Быков В. А., Гребенников Е. П., Желудева С. И., Мальцев П. П., Петрунин В. Ф., Чаплыгин Ю. А. Развитие в России работ в области нанотехнологий // Нано- и микросистемная техника, 2004, № 8. С. 2—8.

31. Горохов Е. Б., Володин В. А., Марин Д. В. и др. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в пленках GeO_2 // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, вып. 10. С. 1210—1217.

32. Горохов Е. Б., Володин В. А., Астанкова К. Н., Щеглов Д. В., Латышев А. В., Асеев Л. А. Способ создания пленок германия. Патент РФ № 2336593, опубл. 20.10.2008.

33. Астанкова К. Н., Щеглов Д. В., Горохов Е. Б., Володин В. А., Чертков А. Г., Латышев А. В., Vergnat M. Локальная наноразмерная декомпозиция пленки GeO под иглой атомно-силового микроскопа: наноструктурирование Ge // Поверхность. 2010. № 10. С. 29—36.

34. Бандурин Л. Т. Тонкопленочный датчик вакуума. А. с. СССР № 609070, опубл. БИ № 23, 1978.

V. K. Smolin, Ph. D., Senior Researcher,
FRPC Research Institute of Measuring Systems named after Yu. Ye. Sedakov, niis@niis.nnov.ru

Corresponding author:

Smolin Valentin K., Ph. D., Senior Scientist, FRPC Research Institute of Measuring Systems
named after Yu. Ye. Sedakov, Nizhny-Novgorod, 603950, Russian Federation, niis@niis.nnov.ru

Germanium Oxide Films (II): Their Applicability

Received on June 27, 2017

Accepted on July 19, 2017

Science of materials of the industrially produced compounds determines the prospects of their applicability. The article highlights certain properties of germanium oxide (II) (germanium monoxide), and the methods of its deposition, processing and modification. Germanium monoxide films' metastability makes it possible to create conditions for formation of nanocomposites with new characteristics. Particular examples demonstrate its possible applications in various processes for production of the micro- and nano-electronic components.

Keywords: germanium, germanium single-oxide, etching, contact mask, modification, nanocrystal, nanocluster

For citation:

Smolin V. K. Germanium Oxide Films (II): Applicability, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 19–25.

DOI: 10.17587/nmst.20.19-25

Introduction

Silicon is the main material of electronics: 95 % of the integrated circuits and over 90 % of the semiconductor devices and instruments are made on its basis. Development of the technology of the semiconductor integrated circuits is mostly due to the fact, that by a thermal oxidation on the silicon surface we can receive a steady multipurpose silicon oxide-dioxide, the film of which is suitable both for a dielectric insulation of the circuits' elements, and for masking in the processes of lithography, diffusion, ion implantation and thermo-compression binding of the substrates (bonding). A similar dioxide (GeO_2 , germanium oxide (IV)) on the surface of germanium does not possess such unique properties [1, 2]. However, in recent years attempts have been made to form transistors by the planar technology with insulation of the gate by the films based on germanium oxides [3].

Germanium oxide (IV) is used basically as an optical material for creation of wide-angle lenses and lenses for optical microscopes; it is transparent in the infra-red range of the spectrum. A mix of silicon dioxide and germanium dioxide is used for the optical fibers [4]. Germanium dioxide allows us to replace the titanium dioxide as the alloying impurity, excluding necessity for a subsequent thermal processing, which makes a fiber fragile [5].

Germanium oxide (IV) is an intermediate product in manufacture of pure germanium and its compounds, and it is also used as a catalyst in production of polyethylene terephthalic resin [6].

Films of germanium monoxide (germanium oxide (II)) have found application in the designs and methods for processing of the electronic technologies' elements.

Elements of the structures of electronic technology products

In domestic electronics the germanium monoxide has been applied since mid 1960s as a dielectric in thin-film condensers [7]. The condenser structures of Al—GeO—Al with thickness of the dielectric of 0.9...1.0 μm have specific capacity of $10^5 \text{ pF} \cdot \text{cm}^{-2}$, tangent of the angle of dielectric losses of 0.001...0.006 (on frequency of 1 kHz), and the limit intensity of the electric field of $(0.6...1.2) \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. Films of germanium monoxide are mainly obtained by the method of the thermal evaporation in vacuum at the substrate temperature of about 473 K and deposition speeds of 1...10 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

In comparison with the silicon monoxide (SiO), the germanium monoxide is characterized by a lower temperature of evaporation (1000...1150 K), which reduces the probability of pollution of a film in the course of a deposition, and also by a higher dielectric permeability ($\epsilon_{\text{GeO}} = 10...12$; $\epsilon_{\text{SiO}} = 5...6.8$) and twice lower working voltage of the condenser structures with identical thicknesses of the dielectrics [8]. In condensers with dielectric of SiO/GeO it is possible to increase the values of the working voltages [9, 10]. When supermultilayer dielectrics were used consisting of several tens of alternating layers of SiO and GeO (with the thickness of each layer less than the length of a free run of the charge carriers), an increase of the electric durability and reduction of the probability of an av-

alanche breakdown were ensured in comparison with the single-layered dielectrics [11].

We investigated condensers with a two-layer dielectric of GeO/GeO . It was established that the condensers made with a rupture of cycles of the dielectric deposition had the limit intensity of the electric field 1.5—1.6 times higher in comparison with a single-layer dielectric. This is probably due to the fact that formation of pores in the second layer occurs irrespective of the presence of the pores in a previous layer, and the probability of formation of a through pore in a two-layer dielectric decreases.

Germanium monoxide is used as a protective layer of the thin-film elements of the boards of the leaktight microassemblies [12] and as the insulating layer between the component elements of the designs [13].

For creation of an orientation order in the liquid crystals (LC) during their deposition on the substrates of products of electronic technologies the metal oxides are applied [14]. Orientation of LC molecules occurs due to their interaction with the spatial periodic microstructure of the oxide generated in the course of deposition. A possibility of obtaining of homogeneously orientated LC layers with the help of oblique-deposited films is presented in the work for the first time [15]. The practical value of this method for LC devices encouraged research of the specific features of the orientation, which concerned mainly SiO and GeO films [15—17].

Use of the films on the basis of germanium monoxide as the masking material for formation of the circuit elements

The problem of a liquid chemical etching of the germanium monoxide films does not go beyond the problems of the chemical processing of the germanium surface. Firstly, the real surface of the germanium monocrystal represents a composition of $\text{Ge—GeO}_2\text{—GeO}$ [18]. Secondly, etching of germanium occurs in two stages, in the first of which there is a formation of the monoxide, and then — of the germanium dioxide with the subsequent removal of the reaction products [19]. For formation of the complexes, soluble in water, the anions of F or hydroxyl — ions (OH) are usually used. The role of the oxidizer is most frequently played by HNO_3 and H_2O_2 [20]. For example, the work [21] presents an etchant of GeO films of the composition $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 6:3:4$.

During carrying out of the experiments of etching of the germanium monoxide we used etchants on the basis of hydrogen peroxide, because their use makes it possible to minimize pollution of the processed surface. The speed of etching of GeO films in an etchant, containing one part of H_2O_2 and three parts of 10...15 % solution of carbolic acid (for example, oxalic acid) equals to 4...5 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, while in solution of $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = 3:1$ the speed of etching is twice less, however, at that, a higher quality of the process is ensured. Etching in peroxidate solutions is done at temperatures of 308...313 K. It should be pointed out, that the peroxidate-ammoniac solutions belong to the most frequently used means for degreasing of the surface of the substrates [22].

A relative simplicity of deposition and processing of GeO films allowed us to use them as the masking material in the

processes of formation of the film elements. For the first time the contact mask on the basis of GeO was used for formation of the contact windows in SiO layer with thickness of 1.5...2.5 μm on the boards with a two-level aluminum metallization [23]. GeO layers of 6...8 μm were deposited in vacuum of 10^{-3} Pa with the speed of 8...10 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Removal of the contact masks was done in the same solutions, as the formation of the mask elements. The accuracy of manufacturing of the contact windows with dimensions of $0.25 \times 0.25 \text{ mm}^2$ was not worse than 20 μm at the edge roughness of 2...3 μm .

The masks on the basis of GeO with thickness of 2...4 μm were used for formation of the resistive elements of cermet type Al + Al₂O₃ on the substrates from alumina ceramics (BK-100) during its irradiation by ions of H⁺ or He⁺ with energy of 80 keV and doses of $(3...8) \cdot 10^{17}$ ion $\cdot \text{cm}^{-2}$ [24]. The minimal size of the resistive elements was 100 μm , and the specific resistance of the resistive layer — 2...200 k Ω per a square.

In order to simplify the visual control of the elements a contact mask on the basis of GeO + PbO was offered. Introduction of PbO into the initial composition of the evaporated material in the quantity from 15 up to 40 % of the weight allows us to lower its cost and to raise the contrast index 2 or 3 times. The selection of lead oxide as the modifying additive is explained by a close to GeO temperature of fusion and similar compositions of the etchants for the oxides of lead and germanium. The speed of etching of GeO + PbO films deposited at speeds of 1.8...2.2 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ and temperature of the substrate of 373 K, was 1.6...5 times less, than for GeO films received under similar conditions [25].

Gettering of impurities in the silicon substrates with the use of a germanium monoxide film

Gettering is a process of dissolution of the undesirable impurities with their subsequent diffusion and precipitation in the specially created areas of a plate (getters), where they do not render any harmful influence on the operation of the devices. There is a difference between the internal gettering and the external gettering. The external gettering is usually carried out by creation of an external mechanical getter, deposition of films of various types, or ionic implantation and laser influence on the underside of a plate [26, 27].

Recently the interest to the external gettering has increased. This is connected with the following reasons:

- Use of monocrystals with a low content of oxygen $\leq 5 \cdot 10^{17}$ at/cm³ when a precipitation of oxygen practically does not occur;
- Introduction, on one hand, of low-temperature processes, and on the other — transition to the fast thermal processes, when nuclear movements are carried out at small distances during quick times;
- Use of the instrument structures, where the active area is not a near-surface layer, but the plate volume as it takes place in the instrument structures for the power electronics.

It was experimentally established, that GeO film with thickness of several micrometers, deposited on the surface of the monocrystal silicon and protected from above by a layer of SiO or SiO₂ after annealing in vacuum at the temperatures of about 870 K had an essential impact on the impurity-defect composition of the near-surface substrate layer. This was due to the following phenomena proceeding in Si—GeO—SiO (SiO₂) structure during a heat treatment:

- The mechanical stresses arising near the section border, caused by the structural distinctions and discrepancies of the coefficients of thermal expansion of the substrate and of the materials of the film structure, stimulate disintegration of the impurity atmospheres near the defects;
- Germanium monoxide is a metastable compound, which at the raised temperatures transforms into germanium dioxide and pure germanium, at that, the film captures the impurities, first of all oxygen, from the silicon; the protective film of SiO (SiO₂) activates the channel of gettering of the impurities from the substrate, blocking the access for the impurities from the environment to the active layer of GeO;
- The generation of the nonequilibrium dot defects caused by the structural transformations in the germanium monoxide is accompanied by the local changes of the fields of the elastic stress, occurrence of the elastic waves and redistribution of the impurities, in particular, by diffusion of the impurities from the defects shielded by them.

Use of the germanium monoxide films for creation of the nanocrystal structures

The interest to the research of the germanium nanoclusters in dielectrics is due to the prospects for the use of such structures in the optoelectronic devices and in the devices of non-volatile memory.

For creation of nanocrystals of Ge in GeO₂ films a deposition of a monoxide film was done from the gas phase [31]. Germanium evaporated in the environment of an inert gas (Ar or He) with impurities of oxygen and water. In the deposition zone the volatile germanium monoxide forming from the cooling gas-carrier was deposited in the form of a solid phase. At a certain temperature there was a decomposition of the thermally unstable solid-phase germanium monoxide into the heterophase system of Ge:GeO₂. Modification of the sizes of Ge nanocrystals in the course of synthesis was carried out at the expense of a variation of the substrate temperature and of the speed of condensation of the germanium monoxide.

In [32, 33] the method is demonstrated for creation of the nano-sized germanium wires on the silicon surface due to a local modification of a solid film of germanium monoxide GeO by means of the scanning probe microscopy. A local disintegration of the metastable film of GeO into Ge and GeO₂ is carried out during passing of the electric current of high density under the needle of an atomic-force microscope. Apparently, such structures can be used for creation of tiny pressure sensors [34].

Conclusion

The topicality of the research of the heterostructures containing germanium and its compounds is doubtless. The accumulated experience of reception, processing and modification of the films of germanium monoxide, presented in general in the given article, demonstrates big opportunities for their application in creation of the structures of the micro- and nano-electronics.

The science of materials of the compounds of the chemical elements, the production of which has been mastered by the industry, determines the prospects for their use in practical applications. In the article separate characteristics of the germanium oxide (II) (germanium monoxide), methods of its deposition, processing and modification, are considered.

The metastability of the germanium monoxide films allows us to create conditions for formation of nanocomposites with new properties.

Possible directions of their application in various processes for formation of the elements of the micro- and nano-electronic devices are demonstrated with concrete examples.

References

1. **Belocvetov A. V., Beskov S. D., Klyuchnikov N. G.** *Himicheskie tehnologii*. Izd. 3. Moscow, Prosveschenie, 1976. 320 p. (in Russian).
2. **Denisov V. M., Istomin S. A., Podkopaev O. I.** *Germanij, ego soedineniya*. Ekaterinburg: RAN Ural'skoe otdelenie instituta metallurgii, 2002. 600 p. (in Russian).
3. **Zhang R., Iwasaki N., Taoka N., Takenaka M., Takagi Sh.** High-Mobility Ge pMOSFET With 1-nm EOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_x/\text{Ge}$ Gate Stack Fabricated by Plasma Post Oxidation, *IEEE Transaction on Electron Devives*, 2012, vol. 59, iss. 2, pp. 335–341.
4. **Robert D.** Brown, Jr. GERMANIUM -minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/220400.pdf. U. S. Geological Survey (2000).
5. **Chapter Iii: Optical Fiber For Communications**. URL: www.sri.com/policy/csted/reports/sandt/techin2/chp3.html
6. **Thiele, Ulrich K.** The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) *Polycondensation International Journal of Polymeric Materials*, 2001, vol. 50, no. 3, pp. 387–394.
7. **Filimonenkov V. F., Krikorov V. S., Kostaiyanc R. A., Korobov A. I.** i dr. *Plenochnyj kondensator postoyannoj emkosti*. Patent SSSR № 3180705, opubl. 26.03.1966 (in Russian).
8. **Saharov Yu. G., Chernobrovkin D. I.** Sravnitel'nye harakteristiki kondensatorov na osnove monoookisi kremniya i monookisi germaniya, *'Elektronnaya tehnika*, ser. "Materialy", vyp.6, 1969, pp. 82–86 (in Russian).
9. **Shnarevich E. I., Rybinskij O. A., Zlobin V. A.** *Di'elektriki integral'nyh shem*. Moscow, 'Energiya, 1975, 120 p. (in Russian).
10. **Gol'dberg I. L., Chebonenko L. I., Vajsberg I. I., Zykov V. S.** *Sposob izgotovleniya plenochnyh kondensatorov*, A. s. SSSR № 288153, opubl. 03.12.1970. (in Russian).
11. **Pankov Yu. D., Kamin V. A., Pestov Yu. V.** *Supermnog-oslojnyye di'elektricheskie plenki na osnove okislov kremniya i germaniya*. Sbornik referatov Vsesoyuznoj konferencii "Fizika di'elektrikov i perspektivy ee razvitiya". Leningrad, 22–26 oktyabrya 1973 g. T. 3, "Tonkie di'elektricheskie plenki", pp. 79–80 (in Russian).
12. **Sedakov A. Yu., Smolin V. K.** *Tonkoplennochnye 'elementy mikro'elektroniki: osnovy proektirovaniya i izgotovleniya*, Moscow, Radiotekhnika, 2011. 168 p. (in Russian).
13. **Berseyanc R. O., Luk'yanchuk V. E., Lavrent'ev V. I., Cypkin R. Z., Hazanov I. I.** *Sposob izgotovleniya plenochnoj termopary*. A.s. SSSR № 359541, opubl. 03.12.1972. (in Russian).
14. **Kon'yar Zh.** *Orientaciya nematicheskikh zhidkikh kristallov i ih smesey*. Minsk: Universitetskoe, 1986, 104 p. (in Russian).
15. **John L. Janning.** Thin film surface orientation for liquid crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 1972, vol. 21, no. 4, pp. 173–174.
16. **Gorbunov O. B., Muhaev A. A., Kurchatkin S. P., Sevost'yanov V. P., Filipchenko V. Ya., Finkil'shtejn S. H.** Orientaciya zhidkikh kristallov s pomosh'yu kosonaplyennyh plenok monoooksida germaniya, *Neorganicheskie materialy*, 1983, vol. 19, no. 3, pp. 467–470 (in Russian).
17. **Amosova L. P.** Vliyanie uslovij napyleniya plenok okislov poluprovodnikov i metallov na orientaciyu zhidkikh kristallov, *Opticheskij zhurnal*, 2013, vol. 80, no. 3, pp. 68–78 (in Russian).
18. **Rodes R. G.** *Nesovershenstva i aktivnye centry v poluprovodnikah*, Moscow, Metallurgiya, 1968, 371 p. (in Russian).
19. **Praktikum po himii tverdyh veschestv**. Uchebnoe posobie. Pod red. S. I. Kol'cova, V. G. Korsakova, V. M. Smirnova, Leningrad, Izd-vo Leningradskogo universiteta, 1985. 224 p. (in Russian).
20. **Gotra Z. Yu.** *Tehnologiya mikro'elektronnyh ustrojstv*. Spravochnik, Moscow, Radio i svyaz', 1991, 528 p. (in Russian).
21. **Gimpel'son V. D., Radionov Yu. A.** *Tonkoplennochnye mikroshemy dlya priborostroeniya i vychislitel'noj tehniki*, Moscow, Mashinostroenie, 1976. 328 p. (in Russian).
22. **Poltavcev Yu. G., Knyazev A. S.** *Tehnologiya obrabotki poverhnostej v mikro'elektronike*. Kiev: Tehnika, 1990. 206 p. (in Russian).
23. **Smolin V. K., Fomin V. I., Utkin V. P., Malenskaya V. P.** Sposob izgotovleniya kontaktnyh okon v gibridnyh shemah s mnogoslujnoj metallizaciej. A. s. SSSR 554753, zaregistr. 21.12.1976. (in Russian).
24. **Anisimov S. I., Smolin V. K.** Rezistivnye 'elementy mikroborok na osnove sloev kermetnogo tipa $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, poluchennyh ionnoj bombardirovkoy. *Teoreticheskie i prikladnye voprosy proektirovaniya, podgotovki proizvodstva i tehnologii mikro'elektronnyh ustrojstv*: Sb. nauch. tr. po mikro'elektronike, Byp. 1. Pod obschej red. prof. Yu. E. Sedakova. Moscow, CNII-atominform, 1990, pp. 120–128 (in Russian).
25. **Smolin V. K.** *Kontakt'naya maska*. A. s. SSSR 1082245, zaregistr. 22.11.1983. (in Russian).
26. **Labunov V. A., Barinov I. L., Bondarenko V. P., Dorofeev A. M.** Sovremennye metody getterirovaniya v tehnologii poluprovodnikovoj 'elektroniki, *Zarubezhnaya 'elektronnaya tehnika*, 1983, vyp. 11, pp. 3–66 (in Russian).
27. **Skupov V. D., Smolin V. K.** *Sposob getteriruyushej obrabotki podlozhek kremniya*. Patent RF 213467, opubl. 10.08.1999. (in Russian).
28. **Gusev V. K., Perevoschikov V. A., Skupov V. D., Smolin V. K.** Getteriruyuschie svojstva plenok monoookisi germaniya / Taganrogskij RTI, *Trudy tret'ej Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem*. Divnomorskoe, 8–13 sentyabrya 1996 g. Aktual'nye problemy tverdotel'noj 'elektroniki i mikro'elektroniki, Taganrog, 1996, 35 p. (in Russian).
29. **Skupov V. D., Gusev V. K., Smolin V. K.** *Sposob obrabotki plastin monokristallicheskogo kremniya*. Patent RF 2119693, opubl. 27.09.1998. (in Russian).
30. **Alfimov S. M., Bykov V. A., Grebennikov E. P., Zheludeva S. I., Mal'cev P. P., Petrunin V. F., Chaplygin Yu. A.** Razvitie v Rossii rabot v oblasti nanotehnologij, *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*, 2004, no. 8, pp. 2–8 (in Russian).
31. **Gorohov E. B., Volodin V. A., Marin D. V.** i dr. Vliyanie kvantovo-razmernogo 'effekta na opticheskie svojstva nanokristallov Ge v plenках GeO_2 , *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2005, vol. 39, vyp. 10, pp. 1210–1217 (in Russian).
32. **Gorohov E. B., Volodin V. A., Astankova K. N., Scheglov D. V., Latyshev A. V., Aseev L. A.** *Sposob sozdaniya plenok germaniya*. Patent RF № 2336593, opubl. 20.10.2008. (in Russian).
33. **Astankova K. N., Scheglov D. V., Gorohov E. B., Volodin V. A., Chertkov A. G., Latyshev A. V., Vergnat M.** Lokal'naya nanorazmernaya dekompoziciya plenki GeO pod igloj atomno-silovogo mitkroskopa: nanostrukturirovanie GE, *Poverhnost'*, 2010, no. 10, pp. 29–36 (in Russian).
34. **Bandurin L. T.** *Tonkoplennochnyj datchik vakuuma*. A. s. SSSR № 609070, opubl. BI № 23, 1978. (in Russian).

Р. Д. Тихонов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru,
 С. А. Поломошнов, канд. техн. наук, нач. лаб., В. В. Амеличев, кан. техн. наук, нач. отдела,
 Н. Н. Николаева, нач. участка, Д. В. Горелов, мл. науч. сотр., Ю. В. Казаков, мл. науч. сотр.,
 Ю. С. Зыбина, мл. науч. сотр., Н. П. Клиничкова, инженер,
 НПК "Технологический центр", МИЭТ (г. Москва)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ

Поступила в редакцию 14.07.2017

Разработана технология локального электрохимического осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $Ni_{81}Fe_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными свойствам объемных образцов, равномерные по толщине и с малыми напряжениями без высокотемпературного отжига. Оптимальные магнитные свойства пленок пермаллоя с составом $Ni_{81}Fe_{19}$ получаются при учете влияния магнитного поля Земли и электроосаждения с образованием наноструктур. В магнитополупроводниковых интегральных микросистемах пленки пермаллоя используются для усиления магнитного поля и повышения чувствительности магниточувствительного элемента.

Ключевые слова: электролит, пермаллой, электрохимическое осаждение, магнитные свойства

Введение

Исследования электрохимического осаждения пленок пермаллоя NiFe являются популярными из-за магнитных свойств сплава, используемого в качестве магнитомягкого материала. Пермаллой — прецизионный сплав, состоящий из железа и никеля при 45...82 % Ni. Магнитные характеристики — индукция насыщения B_S и начальная магнитная проницаемость μ_H — сплавов Ni—Fe зависят от процентного содержания компонентов никеля. Сплав с содержанием 81 % Ni обладает наивысшей максимальной относительной магнитной проницаемостью $\mu \sim 100\,000$, малой коэрцитивной силой менее 1 Э, но проявляются эти свойства в узком диапазоне изменения состава. Пермаллой с пониженным содержанием никеля обладает меньшей магнитной проницаемостью, но может работать в более сильных магнитных полях насыщения. Магнитные свойства пермаллоя сильно изменяются при наличии примесей в сплаве. Необходимость получения чистого сплава с заданным составом диктует высокие требования к процессу получения пленок пермаллоя. В данной статье описываются результаты электрохимического осаждения пленок из хлоридного электролита с учетом химических процессов, происходящих при приготовлении электролита со спектрофотометрическим контролем.

Электроосаждение сплава никеля и железа

Электроосаждение сплавов никеля и железа известно более 50 лет. Механизм осаждения железо-никелевого сплава носит аномальный характер [1] — происходит преимущественное осаждение

железа, хотя имеет большую электроотрицательность, чем никель. Степень аномальности осадков зависит от температуры, pH и использования pH-буферов. Простой сульфатный или хлоридный электролиты в пермаллоевой ванне должны эксплуатироваться в диапазоне pH от 3 до 5. Ниже 3 эффективность по току падает до недопустимых значений, а выше 5 формируются преципитаты Fe^{3+} , выпадающие в осадок.

В работе [2] показана возможность получения пленок пермаллоя $Ni_{80}Fe_{20}$ толщиной до 1 мкм (рис. 1) из водного сульфатного электролита при pH = 4,8. Состав электролита, г/л: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — 112; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 5; лимонная кислота 75; K_2SO_4 — 1,5; сахарин — 1; лаурил сульфат 0...0,4. Анодом является платина, а катодом стеклянная подложка, покрытая слоями хрома или золота. Осаждение проводилось при температуре 25...45 °С и плотности периодического тока 7,5...18 мА/см² без переме-

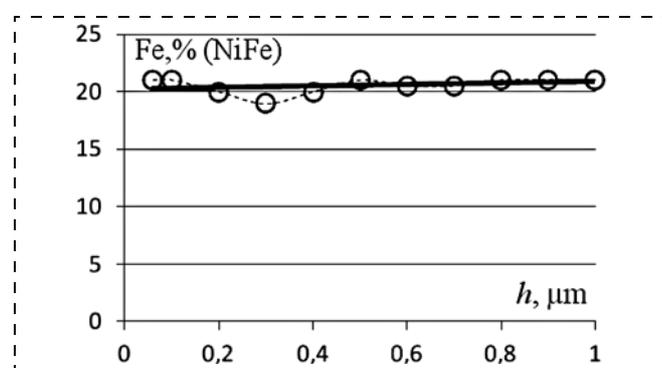


Рис. 1. Зависимость состава пермаллоя от толщины пленки
 Fig. 1. Dependence of the composition of the permalloy on the thickness of a film

шивания электролита. Использование лимонной кислоты повысило время, в течение которого процесс осаждения шел качественным образом, с 2 ч. до 25 ч. Электролит этого типа наиболее часто используется.

На магнитные свойства пленок влияют плотность тока и температура электролита [3]. Для осаждения сплава с содержанием 80 % никеля и 20 % железа авторами рекомендуется сульфатный состав электролита, г/л: сульфат никеля 60, сульфат железа 2; борная кислота 25; сахарин 0,8; лаурилсульфат натрия 0,4; pH = 1,8...2,0. Используется никелевый катод. Недостатки сульфатного электролита — повышенная хрупкость слоев и плохая адгезия, поэтому получение толстых пленок пермаллоя считается трудной задачей.

Необходимость улучшения свойств полученных пленок и повышение воспроизводимости процесса осаждения заставляют проводить новые исследования. Рекомендуется [4], в частности, использовать пирофосфатный электролит состава, г/л: FeCl₃ — 2...3; NiCl₂ — 65...75; K₄O₇P₂ — 300...350; C₇H₅NaO₃ — 10...30; сахарин — 3.

Тонкая пленка пермаллоя Ni₈₀Fe₂₀ осаждалась [5] в гальванической ванне с перемешиванием и корректировкой состава электролита, имеющего отношение содержания ионов Ni/Fe 1,8:1...24:1 при плотности тока 10...200 мА/см² для сплошного покрытия или соотношение Ni/Fe 25:1...85:1 при плотности тока 2...110 мА/см² при осаждении через маску. Концентрация ионов Fe²⁺ составляла 0,3...1,0 г/л, концентрация ионов Ni²⁺ — 17...44 г/л, температура электролита 20...35 °С. Высокая скорость осаждения получается при 24,4 г/л Ni²⁺, 1,05 г/л Fe²⁺, 25 г/л H₃BO₃, 0,2 г/л сахарина и pH от 1,0 до 3,6. Состав пермаллоя с 19 % Fe получался из электролита с отношением концентраций ионов Ni/Fe = 23 при плотности тока 60 мА/см² (рис. 2).

В [6] проведено сравнение электроосаждения из сульфатного и хлоридного электролитов пленок NiFe при температуре 28 °С и pH = 2; 3 при плотности тока $J = 1...20$ мА/см² на вращающийся золоченый диск. Пленки пермаллоя, полученные при выбранном значении плотности тока для хлоридного электролита имеют меньше содержания железа по сравнению с сульфатным электролитом (рис. 3). Хлор препятствует образованию гидроксида железа на поверхности, снижает содержание железа в пленках и улучшает внешний вид пленок. Увеличение плотности тока повышает содержание железа в пленках. Снижение pH обычно приводит к снижению скорости осаждения и улучшению внешнего вида пленок. Механизм аномального соосаждения Fe и Ni и высокое содержание Fe в сплаве связывают с образованием Fe(OH)₂ и осадков гидроксида за счет локального повышения pH на по-

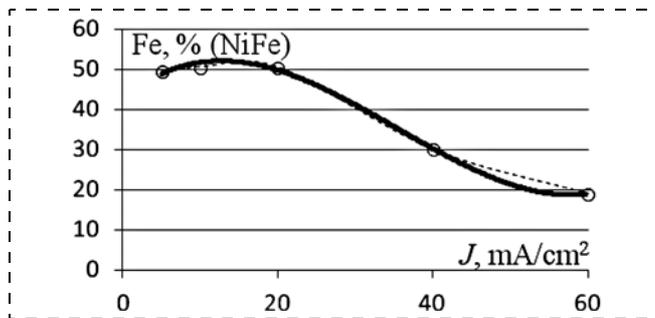


Рис. 2. Изменение состава пермаллоя в зависимости от плотности тока на катоде

Fig. 2. Variation of the composition of the permalloy depending on the current density on the cathode

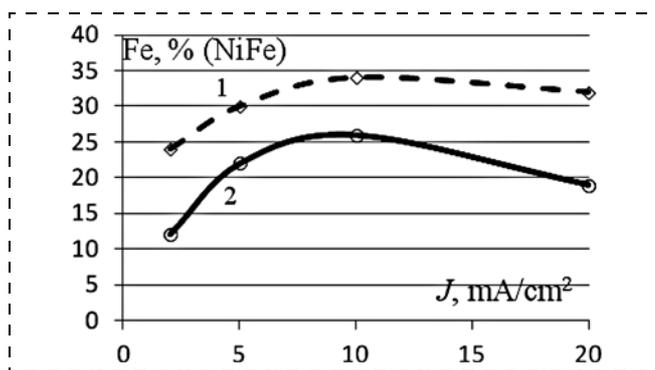


Рис. 3. Зависимость содержания железа в пленках пермаллоя от плотности тока для сульфатного и хлоридного электролитов

Fig. 3. Dependence of the content of iron in the permalloy films on the density of the current for the sulphatic and chloride electrolytes

верхности при выделении водорода. Считается, что аномальное соосаждение происходит из-за подавления разряда ионов никеля Ni²⁺, которое наблюдается при достаточно высоком pH поверхности, вызывающем образование гидроксида железа. Адсорбция гидроксида железа подавляет осаждение никеля, но допускает высокий уровень разряда ионов железа Fe²⁺.

Использование содержащих серу солей приводит к тому, что небольшое количество серы (до нескольких процентов) присутствует в осадке и ухудшает коррозионную стойкость, механические и магнитные свойства [7]. Проблема стабильности электролитов во времени при осаждении гальванических покрытий на основе железа связана с окислением ионов Fe²⁺, Fe³⁺ и последующим формированием сильных гидроксидных комплексов, которые приводят к образованию осадка Fe(OH)₃. Комплексообразующая сульфосалициловая кислота является формирователем комплексов Fe³⁺, более сильным, чем гидроксиды. Эта добавка позволяет замедлить процесс образования преципитатов железа для Fe³⁺ в электролите, г/л: NiSO₄ 7H₂O — 3,8; NiCl₂ 6H₂O — 0,05; FeSO₄ 7H₂O — 0,006; H₃BO₃ — 33,9; HO₃S—C₆H₃OH—COOH — 7,63; (NaO₃S)₃C₁₀H₈ = 3,1 при пульсирующем электро-

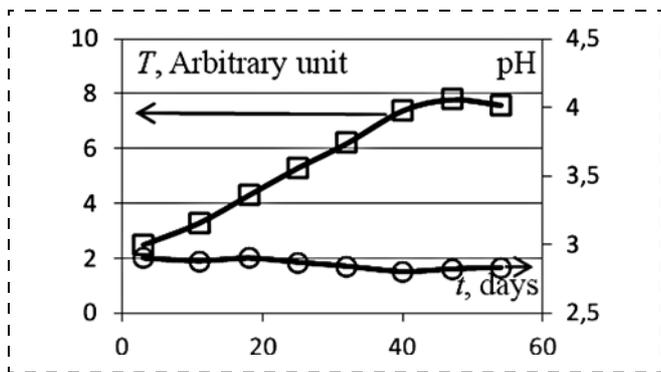


Рис. 4. Изменение спектрофотометрических данных поглощения T и pH с течением времени хранения сульфатного электролита
 Fig. 4. Variation of the spectrophotometric data of absorption T and pH in the course of time due to storage of the sulphatic electrolyte

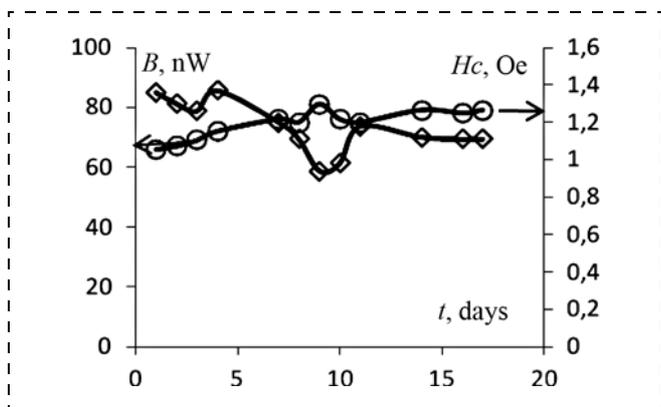


Рис. 5. Намагниченность B , коэрцитивная сила H_c пленок концентраторов, полученных при разном времени t хранения сульфат-хлоридного электролита перед проведением процесса осаждения пленки пермаллоя
 Fig. 5. Magnetization B , coercive force H_c of the films of the concentrators received during different periods of time t of storage of the sulphate-chloride electrolyte before carrying out of the process of sedimentation of a permalloy film

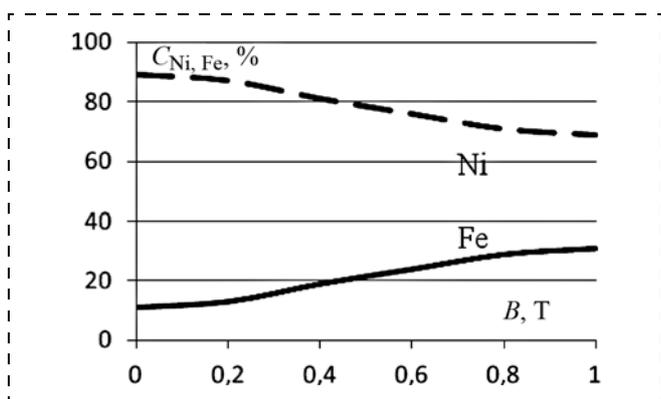


Рис. 6. Зависимость состава пленок пермаллоя от магнитного поля до 1 Тл при осаждении из электролита, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 25$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 3,5$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 2$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 9$ при pH = 4, $T = 298 \text{ K}$
 Fig. 6. Dependence of the composition of the permalloy films on the magnetic field up to 1 T during sedimentation from the electrolyte, g/l: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 25$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 3,5$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 2$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 9$ at pH = 4, $T = 298 \text{ K}$

осаждении. Сульфат-хлоридный электролит даже с добавками сильного комплексообразователя не стабилен во времени и изменяет свои свойства, как показано на рис. 4 для зависимости поглощения T от времени хранения электролита t .

В работе [8] сульфат-хлоридный электролит с составом, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 18$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - 8$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 5$, $\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_4\text{NO}_3\text{S} - 3$ использовался для получения магнитных концентраторов из пленок пермаллоя. При хранении электролит меняет цвет из светлого желто-зеленого на коричневатый с металлическим отливом. Образование комплексов нужного состава происходит только при длительной выдержке электролита. Наилучшие магнитные свойства получены при выдержке 9 дней (рис. 5), что подтверждает нестабильность сульфат-хлоридного электролита. Состав пленки на плато (Fe — 15,4 %, Ni — 82,4 %) близок к составу пермаллоя (Fe — 19 %/Ni — 81 %). Край концентратора немного тоньше и содержит больше железа (Fe — 51 %, Ni — 38 %). Дефекты на поверхности концентратора типа "снега" имеют много железа (Fe — 32 %, Ni — 55 %) и дополнительные примеси Si, Al, O, S, P, C, Cr, Cl. Наличие серы в компонентах электролита приводит к образованию шлама осадков с железом и серой (12,2 % S; 87,8 % Fe) на элементах электролитической ванны и хлопьев, плавающих в электролите, и к высаживанию их на поверхности пленок. Нагрев электролита перед заливкой в электрохимическую ячейку до 50...80 °C улучшает магнитные свойства, а главное, выравнивает толщину концентраторов.

Пленки NiFe изготовлены [9] методом электроосаждения из сульфидного электролита на медную подложку в магнитном поле. Интенсивность магнитного поля варьировались от 0 до 1,0 Тл, что увеличивало эффективность по току от 68 до 87 % и давало гладкую поверхность NiFe пленок с мелкими и плотными частицами. Присутствие комплексообразующих соединений $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и H_3BO_3 при выбранных концентрациях примесей в сульфатном электролите и плотности тока обеспечивают (рис. 6) получение сплава пермаллоя $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ при использовании магнитного поля 0,4 Тл.

Ионные жидкости (ИЖ — 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide (IL BMP-DCA)) были использованы [10] в качестве электролита для изучения электрофоретического поведения ионов Ni^{2+} и Fe^{2+} , введенных в ИЖ в виде солей хлоридов и сульфатов. По сравнению с водной системой в ИЖ значительно уменьшился восстановительный потенциал между Ni^{2+} и Fe^{2+} . Электроосаждение сплавов Ni—Fe легко достигается с помощью постоянного потенциала при электролизе на медной подложке. Обычно в водном растворе наблюдается аномальное электроосаждение Ni—Fe, тогда как в

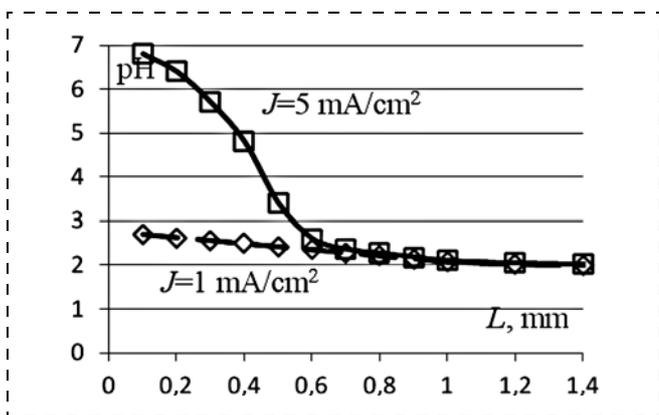


Рис. 7. pH профили вблизи катода в ходе осаждения сплава Fe—Ni (Fe^{2+} — 0,2 моль/л, Ni^{2+} — 0,8 М/л)

Fig. 7. pH profiles near the cathode during sedimentation of Fe—Ni alloy. (Fe^{2+} — 0.2 mol/l, Ni^{2+} — 0.8 mol/l)

ИЖ происходит простое получение композиции сплава. Качество морфологии осадков оставляет желать лучшего.

В работе [11] показано, что аномальное соосаждение происходит из-за подавления разряда иона никеля при высоком значении pH поверхности, вызывающем образование гидроксида железа, который не ограничивает высокий уровень разряда иона железа.

Электролит для осаждения сплава Fe—Ni подготовлен [12] путем растворения $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов металлов в воде 1,0 моль/л. С помощью серной кислоты pH корректировалась до значений 1, 2 или 3. Экспериментально подтверждено, что около катода образуется область с повышенным значением pH (рис. 7), которое способствует образованию гидроксида железа, препятствующего осаждению никеля.

Аномальное соосаждение сплава Fe—Ni зависит от промежуточного действия pH растворов и адсорбции FeOH^+ на участках осаждения. Малые константы диссоциации FeOH^+ по сравнению с NiOH^+ в процессе многоступенчатого гидратирования ионов железа определяют ограничение осаждения никеля.

Из-за нестабильности сульфатных электролитов и присутствия серы в осадках использование хлоридных электролитов представляется более перспективным.

Электроосаждение из хлоридного электролита

В [13] рассмотрен процесс электроосаждения сплава никель-железо из хлоридной ванны, состоящей из моль/л: 0,20 — NiCl_2 , 0,025 — FeCl_2 с pH = 5 при комнатной температуре. Для подавления аномального соосаждения и получения пермалловых пленок с составом $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$ предлагается использовать добавки комплексообразователей

этилендиамина в количестве от 0,2 до 0,3 моль/л (рис. 8).

Электроосаждение из хлоридного электролита с составом, моль/л: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 0,04; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 0,037; NH_4Cl — 0,9; KBr — 0,15; H_3BO_3 — 0,48; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ — 0,25; $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_8$ — 0 (0,67); HCOOH — 35 мл/л было изучено в работе [14] при pH = 3, температуре 25 °C и токе 0,5—2,0 mA/cm^2 . Присутствие комплексообразующих соединений при выбранных концентрациях примесей в электролите и плотности тока не обеспечивают (рис. 9) получение сплава пермаллоя $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$.

Измерения переходных токов использованы в работе [15] для характеристики электрокристаллизации сплава Fe—Ni на платиновом катоде из хлоридного раствора с pH = 2 и 4. Сплавы Fe—Ni осаждались из растворов с молярным соотношением 1:1, 10:1 и 1:10. Используемая модель для анализа показывает, что механизм нуклеации типично трехмерный для обоих значений pH при всех молярных соотношениях.

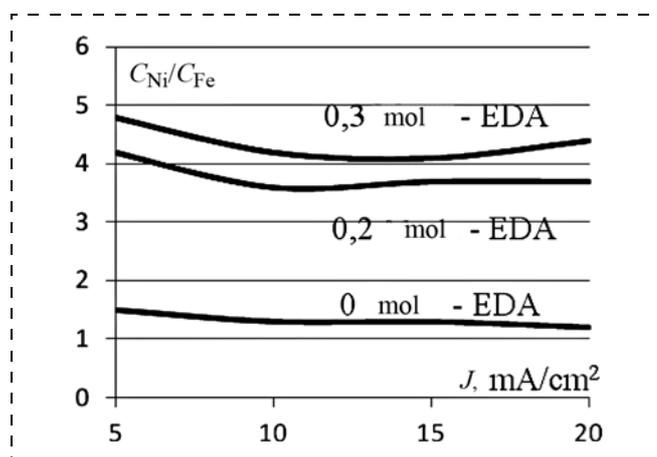


Рис. 8. Зависимость соотношения никеля и железа в пленке пермаллоя при добавлении в электролит этилендиамина (EDA)

Fig. 8. Dependence of the correlation of nickel and iron in a permalloy film during addition of ethylenediamine (EDA) into the electrolyte

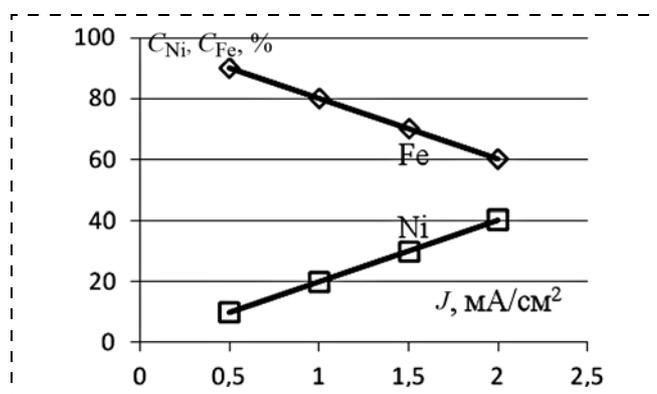


Рис. 9. Зависимость концентрации никеля и железа в пленке пермаллоя при электроосаждении из хлоридного электролита

Fig. 9. Dependence of the concentration of nickel and iron in a permalloy film during electroosadimentation from the chloride electrolyte

Пленки Ni—Fe получены [16] при электроосаждении из хлоридного электролита с массовым соотношением $Ni^{2+}/Fe^{2+} = 20,7; 13,8; 7,8$, с добавкой 25 г/л H_3BO_3 при температуре 55,5 °С, рН = 2,5 и плотности тока 20 мА/см². Средняя зернистость имела значения 20...30 нм. Железо в пленке содержится, соответственно массовым соотношениям, 11; 13 и 31 %, а содержание кислорода достигает 22,5 %.

Применяемые электролиты характеризуются молярным отношением никеля и железа как большим [5] — 35,1, чем 4,26 для сплава $Ni_{81}Fe_{19}$, так и меньшим [1, 14] — 3,42. Не существует электролита с одинаковым молярным отношением компонентов сплава в растворе и в осадке.

Исследование процесса осаждения из хлоридного электролита проведено в работе [17] с отношением атомов 4,26, как в сплаве $Ni_{81}Fe_{19}$, г/л: $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ — 5,8; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 28; H_3BO_3 — 30; $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ — 3, рН 3,5. По сравнению с сульфат-хлоридным электролитом происходит увеличение скорости роста и толщины пленок в 2...3 раза. Добавление соляной кислоты регулирует рН электролита, очищает электролит от шлама и делает электролит стабильным. В хлоридном электролите, соответствующем по содержанию железа и никеля сплаву $Ni_{81}Fe_{19}$, достигается повышение катодного выхода при добавках основных солей без изменения их соотношения.

Методика приготовления хлоридного электролита

Приготовление хлоридного электролита исследовано с помощью спектрофотометра В-1100. Проведено две серии экспериментов с последовательным растворением составляющих электролита в воде согласно рис. 10 и с контролем спектрофотограмм.

Электролит типа I. При последовательном введении в воду навесок $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ — 11 + 11 + 22 = 44 г/л ($C_{Fe} = 232$ ммоль) получены растворы и спектральные коэффициенты направленного про-

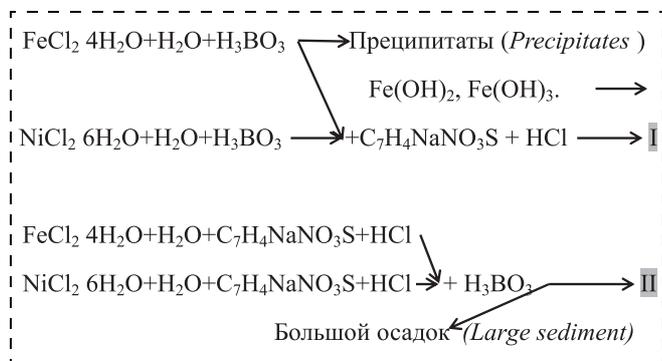


Рис. 10. Последовательность растворения компонентов электролитов типа I и II
Fig. 10. Sequence of dissolution of the components of electrolytes I and II

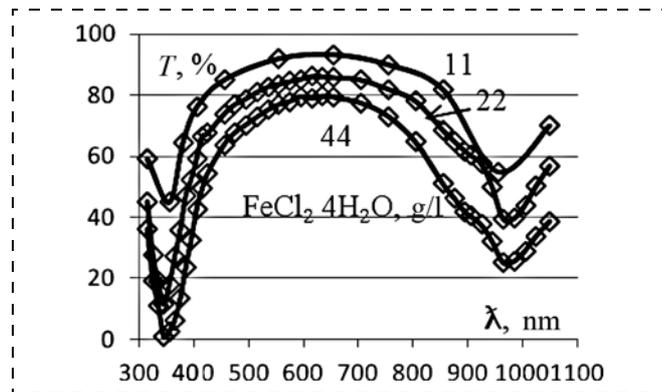


Рис. 11. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315—1050 нм водного раствора с концентрациями $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 11, 22 и 44 г/л

Fig. 11. Dependence of the optical transmission T in the wavelengths of 315—1050 nm of the water solution with the concentrations of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ of 11, 22 and 44 g/l

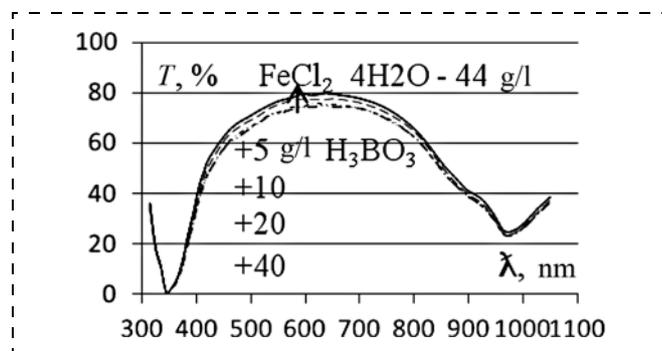


Рис. 12. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315—1050 нм водного раствора с концентрацией $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 44 г/л и с добавками борной кислоты 5; 10; 20; 40 г/л

Fig. 12. Dependence of the optical transmission T in the wavelengths of 315—1050 nm of the water solution with concentration of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ of 44 g/l and with additives of the boric acid of 5; 10; 20; 40 g/l

пускания растворов с хлористым железом на спектрофотометре В-1100 с 10-миллиметровыми кюветами. Зависимость оптического пропускания на длинах волн 315...1050 нм водного раствора от концентрации $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ представлена на рис. 11.

Раствор имеет желто-коричневый цвет. Желтый цвет смотрится основным, а коричневый — отблеском от плавающих в жидкости частиц. В основной жидкости присутствует взвесь в виде суспензии, не коагулирующих преципитатов.

Спектральные коэффициенты направленного пропускания при последовательном добавлении навесок гидрата хлорида железа в раствор характеризуются пиками поглощения света при длинах волн 345 и 945 нм.

После добавки борной кислоты спектрограмма изменяется в областях вдали от пиков поглощения (рис. 12). Раствор имеет слабую кислотность рН = 5,6. После отстоя в течение 7 дней цвет раствора изменился на желто-зеленоватый и выпал красновато-коричневый осадок. Раствор был от-

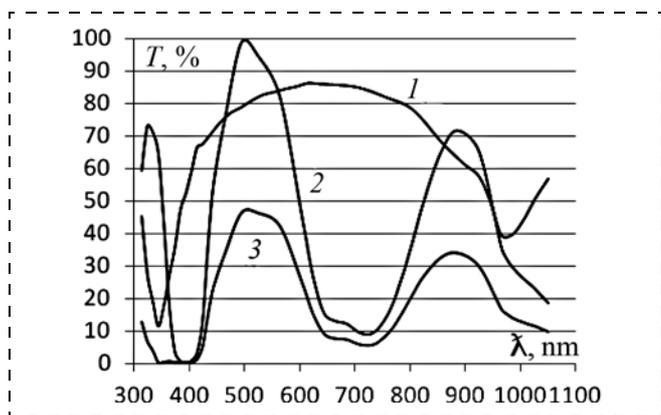


Рис. 13. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315–1050 нм растворов с концентрациями борной кислоты 40 г/л; 1 — $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 22 г/л; 2 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 112 г/л; 3 — $\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$

Fig. 13. Dependence of the optical transmission T in the wavelengths of 315–1050 nm of the solutions with the concentrations of the boric acid of 40 g/l and 1 — $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 22 g/l; 2 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 112 g/l; 3 — $\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$

фильтрован и состав осадка проанализирован. Выпадает в осадок гидроксид железа.

Изменение спектральных коэффициентов направленного пропускания при последовательном введении навесок гидрата хлорида никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 224 г/л в раствор дает спектральные зависимости пропускания света, представленные на рис. 13. Спектральные коэффициенты направленного пропускания при последовательном добавлении навесок гидрата хлорида никеля в раствор характеризуются пиками поглощения света на длинах волн 395, 725 и 985 нм. Раствор с добавкой борной кислоты H_3BO_3 40 г/л имеет желто-зеленый цвет и темнеет при увеличении концентрации хлорида никеля, но практически не изменяет спектральную характеристику. После отстоя в течение 7 дней цвет не изменяется и осадок не выпадает.

Смешивание одинаковых объемов растворов с железом, никелем и борной кислотой дает хлоридный электролит со спектрофотограммой, представленной на рис. 13. Спектральные коэффициенты направленного пропускания при смешивании растворов хлорида железа и никеля характеризуются пиками поглощения света на длинах волн 395, 725 и 985 нм, которые соответствуют никелю, имеющему в 4,26 раза большую концентрацию, чем железо. Растворы солей никеля и железа имеют значения $\text{pH} = 5,5$ и $3,6$ соответственно.

Добавка сахарина 1,6 г/л в этот электролит изменяет характеристику, уменьшая пропускание на длинах волн 500 и 900 нм в областях хорошего пропускания света для раствора хлорида никеля. Кислотность повышается и $\text{pH} = 3,17$.

Добавка соляной кислоты 2 г/л в этот электролит изменяет характеристику, уменьшая поглощение света на длинах волн 540 и 860 нм. Эти области

находятся вне пика поглощения света для растворов хлорида железа и никеля. Электролит становится заметно светлее. Взвесь растворяется. Кислотность хлоридного электролита типа I со всеми добавками $\text{pH} = 1,73$.

Зависимости оптического пропускания электролита типа I с добавкой сахарина и соляной кислоты указывают на то, что сахарин и соляная кислота взаимодействуют с хлоридами никеля и железа, составляющими электролит.

Электролит типа II. Этот электролит имеет вдвое меньшую концентрацию основных примесей железа и никеля. Добавки сахарина и соляной кислоты не изменяют оптическую характеристику растворов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хотя растворы становятся заметно светлее и значение pH изменяется с 5,6 на 1,64. Взаимодействие взвеси бурого цвета гидроксида трехвалентного железа с соляной кислотой приводит к его растворению и образованию желтого раствора хлорида трехвалентного железа.

Оптическое пропускание хлоридного электролита типа II на рис. 14 характеризуются пиками поглощения света на длинах волн 395, 725 и 985 нм, аналогично электролиту типа I, но отличается вдвое большим пропусканием света на длинах волн 510 и 895 нм, поскольку количество основных примесей вдвое меньше. Пропускание более 100 % свидетельствует о полном внутреннем отражении на границе электролит — стекло кюветы.

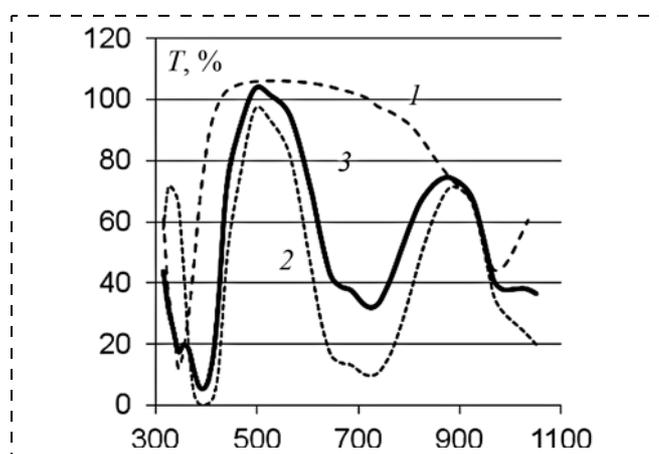


Рис. 14. Зависимость оптического пропускания T на длинах волн 315–1050 нм: 1 — растворов хлорида железа [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22 г/л) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3,2 г/л) + HCl (4/5 мл)]; 2 — хлорида никеля [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (112 г/л) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3,2 г/л) + HCl (4,5 мл)] и 3 — хлоридного электролита типа II [Ni (56 г/л) + Fe (11 г/л) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3,2 г/л) + HCl (4,5 мл) + H_3BO_3 (50 г/л)]

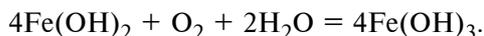
Fig. 14. Dependence of the optical transmission T in the wavelengths of 315–1050 nm: 1 — solutions of the iron chloride [$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22 g/l) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3.2 g/l) + HCl (4.5 ml)]; 2 — nickel chloride [$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (112 g/l) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3.2 g/l) + HCl (4.5 ml)] and 3 — chloride electrolyte II [Ni (56 g/l) + Fe (11 g/l) + $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}$ (3.2 g/l) + HCl (4.5 ml) + H_3BO_3 (50 g/l)]

Добавка борной кислоты вводится после добавок сахараина и соляной кислоты и $\text{pH} = 1,34$. После 14 дней хранения при фильтрации выпал светло-голубой осадок. FeCl_2 и NiCl_2 могут выпадать в осадок в виде комплекса с борной кислотой H_3BO_3 , о чем свидетельствует наличие хлора в количестве 65,17 %, никеля 21,95 % и железа 5,88 %. Из введенных в раствор 134 г/л хлоридов никеля и железа выпадает в осадок 30 г, т.е. удаляется много никеля и железа.

Сравнение оптического пропускания хлоридных электролитов типа I и типа II показывает, что электролит типа I имеет большее поглощение света с длиной волны 345 нм, характерное для железа.

Химические процессы в растворе хлорида железа

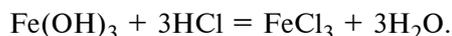
При растворении хлорида железа в воде [18] в осадок может выпадать гидроксид двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который в свежесожденном виде имеет серовато-зеленую окраску, в воде не растворяется, быстро темнеет вследствие окисления, обладает (как и все другие соединения двухвалентного железа) восстановительными свойствами и в присутствии O_2 и H_2O с течением времени при стоянии на воздухе медленно окисляются растворенным кислородом до гидроксида трехвалентного железа:



Гидроксид трехвалентного железа с формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет красновато-коричневый цвет, не растворяется в воде.

Содержание трехвалентного железа указывается в паспорте на химикат. В нашем случае примесь трехвалентного железа составляет 0,2 % от массы гидрата хлорида железа.

Взаимодействие бурого осадка гидроксида трехвалентного железа с кислотами, например с раствором соляной кислоты, приводит к растворению осадка и образованию желтого раствора хлорида трехвалентного железа.



Проверка действия соляной кислоты на осадок из раствора типа I показало наличие именно такого эффекта.

Нестабильность двухвалентного железа и переход в трехвалентное определяет все сложности получения заданного состава пленок пермаллоя, так как трехвалентное железо осаждается с большой скоростью за счет большего заряда иона и увеличивает содержание железа в пленке. При добавлении соляной кислоты в электролит типа II до фильтрации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется и переходит в FeCl_3 .

После фильтрации электролита типа I в нем нет $\text{Fe}(\text{OH})_3$, и добавка соляной кислоты понижает pH

и просветляет электролит. Изменение спектрограмм при добавлении в электролит типа I сахараина и соляной кислоты происходит, очевидно, за счет взаимодействия этих веществ с очищенным раствором хлорида железа. Под общим названием сахарин продаются его соли, кристаллогидрат сахарината натрия $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (на английском языке sodium saccharin [19]). Отсутствие изменения спектрограмм при тех же добавках в неочищенный электролит типа II свидетельствует об отсутствии реакции очищения в электролите типа II.

Борная кислота является комплексообразователем и выделяет из раствора FeCl_2 красно-коричневый осадок, в состав которого входит железо 42,07 % и хлор 57,93 %. Осадок удаляется при фильтрации. Данные по составу фильтрата получены на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе Philips XL 40. Содержание атомов с малым атомным весом не определяется. Атомные веса: железа 55,85; хлора 35,45, а FeCl_2 имеет молекулярный вес 126,75. FeCl_2 состоит из 44 % железа и 56 % хлора. Эти значения очень близки к измеренным данным. Если промыть осадок водой, то хлорид железа растворяется и энергодисперсионный рентгеновский спектр фильтрата дает следующий состав: Cl — 15,69 %, Fe — 81,27 %. По составу осадок имеет железа значительно больше, чем хлорид железа, т.е. содержит гидроксиды железа.

Электрохимическое осаждение пленок пермаллоя

Проведение процессов осаждения пленок пермаллоя из хлоридного электролита показало следующее.

Электролит типа I дает скорость осаждения 0,3 мкм/мин пленки пермаллоя с составом $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ после добавления хлорида железа для компенсации преимущественного осаждения никеля (рис. 15).

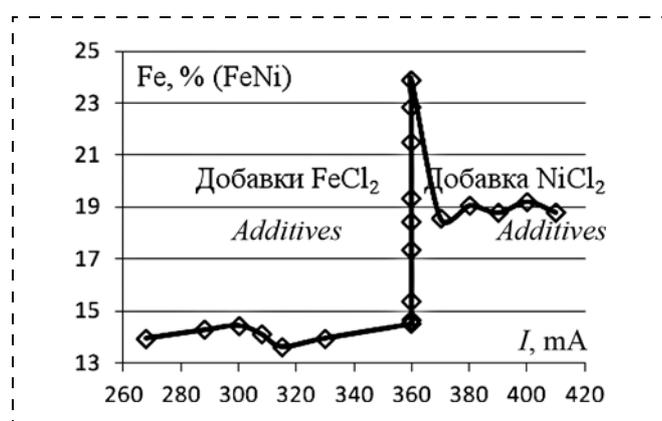


Рис. 15. Зависимость состава пленок пермаллоя от тока процесса осаждения из электролита типа I с добавками хлоридов железа и никеля

Fig. 15. Dependence of the composition of the permalloy films on the current of the process of sedimentation from electrolyte I with additives of the chlorides of iron and nickel

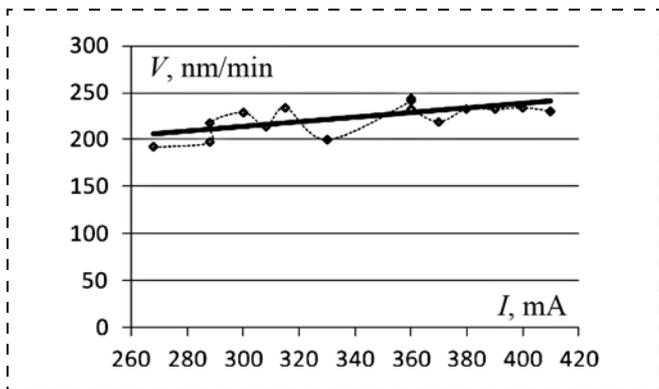


Рис. 16. Зависимость скорости осаждения пленок пермаллоя от тока процесса осаждения из электролита типа I

Fig. 16. Dependence of the speed of sedimentation of the permalloy films on the current of the process of sedimentation from electrolyte I

Состав пленок определяется, как показано на рис. 16, составом электролита типа I и мало зависит от режима осаждения по току. За два месяца использования электролита типа I проведено 24 процесса осаждения с общей толщиной пленок 167 мкм. Электролит не истощается и не изменяет своих свойств. Хлоридный электролит с очисткой от трехвалентного железа и со стабилизацией соляной кислотой является стабильным и обеспечивает воспроизводимый процесс осаждения.

Электролит типа II с $\text{pH} = 1,6$ дает скорость осаждения $0,13$ мкм/мин пленки пермаллоя с составом $\text{Ni}_{92}\text{Fe}_8$.

Таким образом, очевидно преимущество электролита типа I для осаждения пленок пермаллоя.

Магнитные свойства пленок пермаллоя

В работе [20] рассмотрен процесс локального электрохимического осаждения из хлоридного электролита и получены пленки пермаллоя $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ с магнитными свойствами, аналогичными свойствам объемных образцов, равномерные по толщине и с малыми механическими напряжениями без высокотемпературного отжига. Пленки пермаллоя, осаждаемые исследуемым методом, предназначены для усиления магнитного поля и повышения магнитной чувствительности элемента в магнито-полупроводниковых интегральных микросистемах.

Оптимальные магнитные свойства пленок пермаллоя с составом $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ получаются при учете влияния магнитного поля Земли и электроосаждения с образованием наноструктур [21]. Варьирование магнитных свойств пленок пермаллоя позволяет оптимизировать их применение в концентраторах магнитного поля в сочетании их с магнито-чувствительными элементами.

Исследованы магнитные свойства пленок пермаллоя, изготовленных по технологии локального электрохимического осаждения из хлоридного

электролита [22]. Определены зависимости намагничивания от режима осаждения, состава и геометрии локального осаждения. Установлено, что намагничивание многоэлементных концентраторов дает возможность расширить диапазон магнитного поля до выхода в насыщение. Использование пленок пермаллоя с разным содержанием железа позволяет управлять характеристиками намагничивания. В магнито-полупроводниковых микросистемах используют пленки пермаллоя для концентраторов магнитного поля, повышающих чувствительность.

Условия получения пленок, и в первую очередь состав электролита определяют состав пленок и их магнитные свойства (рис. 17).

Процесс осаждения из хлоридного электролита, приготовленного с фильтрацией преципитатов железа с борной кислотой и с последующей стабили-

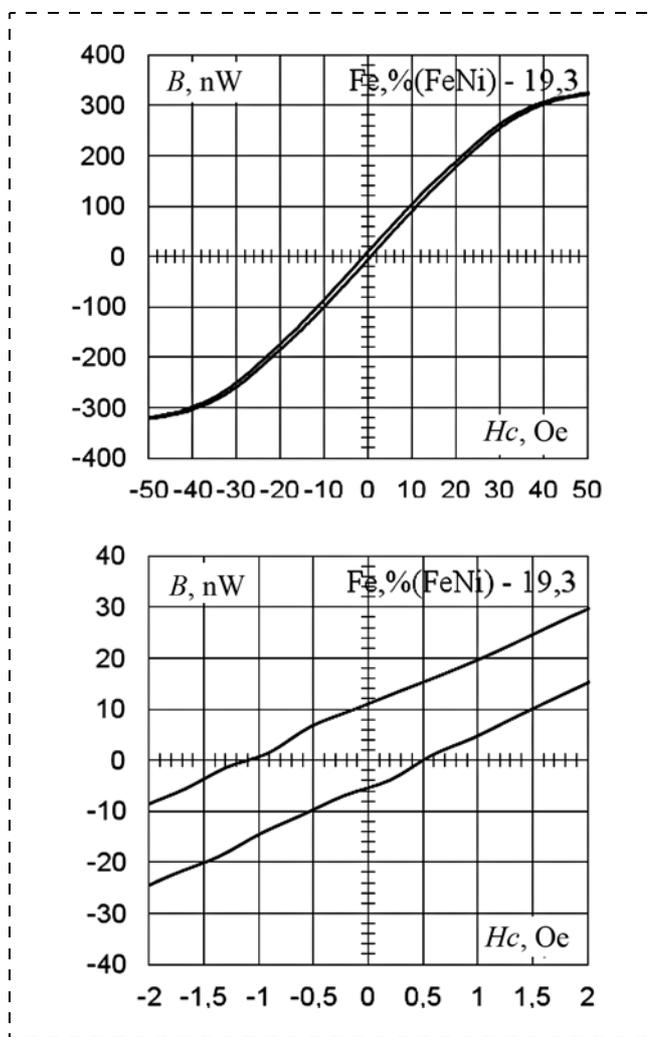


Рис. 17. Намагничивание пленочных концентраторов из пермаллоя с составом $\text{Ni}_{80,8}\text{Fe}_{19,2}$ толщиной $5,6$ мкм с коэрцитивной силой $H_c = 0,4$ Э

Fig. 17. Magnetization of the film concentrators from the permalloy with composition of $\text{Ni}_{80,8}\text{Fe}_{19,2}$, with thickness of $5,6$ μm and coercive force $H_c = 0.4$ Oe

защитой соляной кислотой дает новые свойства — независимость состава от плотности тока и превышение осаждения никеля над железом. Это открывает новые возможности для получения нужного состава и магнитных свойств пленок пермаллоя при задании состава электролита, который контролируется спектрофотометром.

Заключение

На процесс осаждения пленок пермаллоя существенное влияние оказывает методика приготовления хлоридного электролита, учитывающая взаимодействие основных и вспомогательных составляющих химикатов. Подавление образования ионов железа Fe^{3+} и очистка электролита от преципитатов трехвалентного железа обеспечивают конгруэнтное осаждение и дают основание утверждать, что аномальное осаждение определяется наличием у железа свойства изменять валентность с двух до трех. Удаление гидратов железа Fe^{3+} из раствора с помощью борной кислоты и фильтрации позволяет решить проблему аномального осаждения и получить воспроизводимое осаждение пленок с составом, соответствующим заданному составу электролита — конгруэнтное электрохимическое осаждение.

Исследование толщины пленок пермаллоя и магнитных свойств проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования ЦКП "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" НПК "Технологический центр". Толщина пленок концентраторов измерялась с помощью микроинтерферометра анализатора микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик коэрцитивной силы и потока магнитного поля, определяемого намагниченностью концентраторов в составе пластин проведено на анализаторе магнитных свойств пленок MESA-200.

Исследование состава пленочных концентраторов магнитного поля проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Philips XL 40 Центра коллективного пользования "Диагностика и модификация микроструктур и нанобъектов" (ЦКП ДММН) МИЭТ.

Список литературы

1. **Brenner A.** Electrodeposition of Alloys. New York: Academic Press, 1963.
2. **Venkatesetty H. V.** Electrodeposition of Thin Magnetic Permalloy Films // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117, N. 3. P. 403—407.
3. **Вячеславов П. М.** Осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
4. **Беленький М. А., Иванов А. Ф.** Электроосаждение металлических покрытий: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 500 с.

5. **Castellani E. E., Powers J. V., Romankiw L. T.** Nickel-iron (80:20) alloy thin film electroplating method and electrochemical treatment and plating apparatus. Pat. US 4102756 A. 1978.

6. **Horkans J.** Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe // J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and technology. 1981. Vol. 128, N. 1. P. 45—51.

7. **Smistrup K., Tang P. T. and Møller P.** Pulse Reversal Permalloy Plating Process for MEMS Applications // ECS Transactions. 2007. Vol. 25, N. 3. P. 179—189.

8. **Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А., Генералов С. С., Горелов Д. В., Поломошнов С. А., Казаков Ю. В.** Получение концентраторов магнитного поля с помощью электрохимического осаждения пермаллоя // Нано- и микросистемная техника, 2015. № 3. С. 51—57.

9. **Yu Y. D., Wei G. Y., Lou J. W., Sun L. X., Jiang L. and Ge H. L.** Preparation of NiFe films by magnetic electroplating // Surface Engineering. 2012. Vol. 28, N. 1.

10. **Nai-Chang Lo, Pei-Chen Chung, Wan-Jung Chuang, Sodio C. N. Hsu, I-Wen Sun, and Po-Yu Chenb.** Voltammetric Study and Electrodeposition of Ni(II)/Fe(II) in the Ionic Liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide // Journal of The Electrochemical Society. 2016. Vol. 163, iss. 2. P. 9—16.

11. **Dahms H. and Croll I. M.** The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, iss. 8. P. 771—775.

12. **Nakano H., Matsuno M., Oue S., Yano M., Kobayashi Sh. and Fukushima H.** Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions // The Japan Institute of Metals, Materials Transactions. 2004. Vol. 45, N. 11. P. 3130—3135.

13. **Harris Th. M., Wilson J. L.** Electroplating bath for nickel-iron alloys and method. Patent US 5932082 A, 1999.

14. **Afshar A., Dolati A. G. and Ghorbani M.** Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 77. P. 352—358.

15. **Bento F. R. and Mascaro L. H.** Electrocrystallisation of Fe-Ni alloys from chloride electrolytes // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201, N. 3—4. P. 1752—1756.

16. **Abdel-Karim R., Reda Y., Muhammed M., El-Raghy S., Shoeib M. and Ahmed H.** Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni—Fe Alloys // Journal of Nanomaterials. 2011. Vol. 2011, Article ID519274. 8 p.

17. **Тихонов Р. Д.** Электроосаждение сплава NiFe для производства интегральных микросхем // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. № 4. С. 13—19.

18. **Химическая энциклопедия.** Редкол.: Кнунянц И. Л. и др. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.

19. **Lin K., Chang J. W. and Romankiw L. T.** Effect of saccharin on the nucleation of permalloy plating // Proc. Magnetic materials, processes, and devices IV, Chicago. 1995. P. 626—636.

20. **Амеличев В. В., Поломошнов С. А., Николаева Н. Н., Тихонов Р. Д., Куприянова М. А.** Электрохимический процесс осаждения пленок пермаллоя для магнитополупроводниковых микросистем // Известия вузов. Электроника. 2016. Т. 21, № 5. С. 482—484.

21. **Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Черемисинов А. А.** Варьирование магнитных свойств пленок пермаллоя // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 9. С. 563—568.

22. **Тихонов Р. Д., Черемисинов А. А.** Намагничивание пленок пермаллоя // Микроэлектроника. 2017. Т. 46, № 2. С. 104—113.

R. D. Tikhonov, Ph. D., Associate Professor, Senior Researcher, R.Tikhonov@tcen.ru,
S. A. Polomoshnov, Ph. D., Associate Professor, Head of Laboratory,
V. V. Amelichev, Ph. D., Associate Professor, Head of Sector, **Nikolaeva N. N.** Head of Chemistry Section,
D. V. Gorelov, Junior Researcher, **Ju. V. Kazakov**, Junior Researcher, **Ju. S. Zybina**, Junior Researcher,
N. P. Klinchikova, Engineer
NPK Technological Center, MIET, Moscow

Corresponding author:

Tikhonov Robert D., Associate Professor, Senior Researcher, NPK Technological Center, Moscow, 124498,
e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

Study of the Chemical Processes for Preparation of Chloride Electrolyte for Electrodeposition of Permalloy Films

Received on June 14, 2017
Accepted on August 07, 2017

Local technology was developed for electrochemical deposition of chloride electrolyte, films of Ni₈₁Fe₁₉ permalloy were obtained with magnetic properties similar to the ones of 3-D samples, with uniform thickness and small mechanical stress without a high-temperature annealing. The optimal magnetic properties of permalloy films with Ni₈₁Fe₁₉ composition were obtained with account of the influence of the magnetic field of the Earth and electrochemical deposition with formation of nanostructures. Permalloy films are used in magnitosemiconductor IC microsystems for strengthening of the magnetic field and increase of the sensitivity of the magnetic-sensitive elements

Keywords: electrolyte, permalloy, electrochemical deposition; magnetic properties

For citation:

Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Amelichev V. V., Nikolaeva N. N., Gorelov D. V., Kazakov Ju. V., Zybina Ju. S., Klinchikova N. P. Study of the Chemical Processes for Preparation of Chloride Electrolyte for Electrodeposition of Permalloy Films, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 26–39.

DOI: 10.17587/nmst.20.26-39

Introduction

Research of the electrochemical deposition of Ni–Fe permalloy films is popular because of the magnetic properties of the alloy used as a soft magnetic material. Permalloy is a precision alloy consisting of iron and nickel, with 45...82 % of Ni. The magnetic characteristics — the induction of saturation B_S and the initial magnetic permeability μ_H of Ni–Fe alloys depend on the percentage content of nickel. The alloy with the content of 81 % of Ni has the highest maximal relative magnetic permeability $\mu \sim 100\,000$, small coercive force less than 1 oersted, but these properties are revealed in a narrow range of variation of the composition. Permalloy with the lowered content of nickel possesses smaller magnetic permeability, but it can work in stronger magnetic fields of saturation. The magnetic properties of permalloy change radically in the presence of an impurity in the alloy. The necessity for reception of a pure alloy with a set composition dictates high demands to the process of obtaining of the permalloy films. The article presents the results of the electrochemical deposition of the films from the chloride electrolytes taking into account the chemical processes occurring during preparation of an electrolyte with a spectrophotometric control.

Electrodeposition of a nickel-iron alloy

Electrodeposition of the alloys of nickel and iron have been known for more than 50 years. The mechanism of deposition of an iron-nickel alloy has an abnormal character [1] — a deposition of iron primary takes place although it has higher electronegativity, than nickel. The degree of anomaly of the sediments depends on temperature, pH and pH-buffers. Simple sulphatic or chloride electrolytes should be used in a permalloy

bath within the range of pH from 3 up to 5. If it is below 3, the efficiency on a current drops down to the inadmissible values, and if it is above 5, the precipitates of Fe^{3+} are formed.

A possibility for obtaining of Ni₈₀Fe₂₀ permalloy films with thickness up to 1 μm (fig. 1) from a water solution of a sulphate electrolyte at pH = 4.8 is demonstrated in [2]. The composition of the electrolyte, g/l, is the following: NiSO₄ 6H₂O — 112; FeSO₄ 7H₂O — 5; citric acid — 75; K₂SO₄ — 1.5; saccharin — 1; lauryl sulfate — 0...0.4. The anode is of platinum, and the cathode is a glass substrate covered with layers of chrome or gold. Deposition was implemented at 25...45 °C and the density of the periodic current of 7.5...18 mA/cm², without hashing of the electrolyte. Use of the citric acid raised the time, during which the deposition process went in a qualitative way, from 2 up to 25 h. This type of electrolyte is used most frequently.

The magnetic properties of the films are influenced by the density of the current and the temperature of the electrolyte [3]. For deposition of an alloy with the content of 80 % of nickel and 20 % of iron the authors recommend the following sulphatic composition of the electrolyte, g/l: sulphate of nickel — 60, sulphate of iron — 2; boric acid — 25, saccharin — 0.8; sodium lauryl sulfate — 0.4; pH = 1.8...2.0. A nickel cathode is used. The drawbacks of the sulphatic electrolyte are a higher fragility of the layers and bad adhesion, therefore, reception of thick films of permalloy is considered a difficult problem.

The necessity for improvement of the properties of the received films and increase of the reproducibility of the deposition process encourage new research works. It is recommended [4] to use, in particular, the pyrophosphate electrolyte of the following composition, g/l: FeCl₃ — 2...3; NiCl₂ — 65...75; K₄O₇P₂ — 300...350; C₇H₅NaO₃ — 10...30; saccharin — 3.

A thin film of Ni₈₀Fe₂₀ permalloy was deposited [5] in a galvanic bath with hashing and correction of the composition of the electrolyte, which had a correlation of the content of ions of Ni/Fe of 1.8:1...24:1 at the current density of 10...200 mA/cm² for a continuous covering, or a correlation of Ni/Fe 25:1...85:1 at the current density of 2...110 mA/cm² in case of deposition through a mask. The concentration of Fe²⁺ ions was 0.3...1.0 g/l, the concentration of Ni²⁺ ions was 17–44 g/l, the temperature of electrolyte was 20...35 °C. High speed of deposition occurs at 24.4 g/l of Ni²⁺, 1.05 g/l of Fe²⁺, 25 g/l of H₃BO₃, 0.2 g/l of saccharin and pH from 1.0 up to 3.6. The composition of the permalloy with 19 % of Fe turned out from the electrolyte with the correlation of the concentration of ions of Ni/Fe = 23 at the current density of 60 mA/cm² (fig. 2).

A comparison was done in [6] of the electrodeposition of NiFe films from the sulphate and chloride electrolytes at 28 °C and pH = 2; 3 at the current density $J = 1...20$ mA/cm² on a rotating golden disk. The permalloy films obtained at the set value of the current density for the chloride electrolyte have a lower content of iron compared with the sulphate electrolyte (fig. 3). Chlorine prevents formation of iron hydroxide on the surface, decreases the content of iron in the films and improves appearance of the films. An increase of the current density raises the content of iron in the films. A decrease of pH usually leads to a decrease of the speed of deposition and improvement of appearance of the films. The mechanism of an abnormal coprecipitation of Fe and Ni and high content of Fe in an alloy is connected with formation of Fe(OH)₂ and hydroxide deposits due to a local increase of pH on the surface during allocation of hydrogen. It is believed, that a coprecipitation occurs because of suppression of the discharge of ions of nickel Ni²⁺, which is observed at a rather high level of pH on the surface, causing formation of the iron hydroxide. Adsorption of the iron hydroxide suppresses deposition of nickel, but admits a high level of discharge of the ions of iron Fe²⁺.

The use of the sulphur containing salts leads to the fact that a small amount of sulphur (several percent) is present in a deposit and worsens the corrosion resistance, the mechanical and magnetic properties [7]. The problem of stability of the electrolytes in time during deposition of the galvanic coverings on the iron basis is connected with oxidation of the ions of Fe²⁺, Fe³⁺ and the subsequent formation of strong hydroxide complexes, which lead to formation of deposit of Fe(OH)₃. The complex forming sulfosalicylic acid is the former of Fe³⁺ complexes, stronger, than the hydroxides. This additive allows us to slow down the process of formation of the precipitates for Fe³⁺ in an electrolyte, g/l: NiSO₄ 7H₂O — 3.8; NiCl₂ 6H₂O — 0.05; FeSO₄ 7H₂O — 0.006; H₃BO₃ — 33.9; HO₃SC₆H₃OH—COOH — 7.63; (NaO₃S)₃C₁₀H₈ = 3.1 in case of a pulsing electrodeposition. The sulfate-chloride electrolyte even with the additives of a strong complex former is not stable in time and changes its properties (fig. 4) for the dependence of absorption T on the time of electrolyte storage t .

In [8] the sulphate-chloride electrolyte with composition, g/l, of: NiSO₄ 7H₂O — 18, Fe₂(SO₄)₃ 9H₂O — 8, NiCl₂ 6H₂O — 10, H₃BO₃ — 5, C₇H₅SO₄NO₃S — 3 was used for reception of magnetic concentrators from the permalloy films. During its storage the electrolyte changes its color from light yellow-green for brownish with a metal tint. Formation of the complexes of the necessary composition occurs only at a prolonged endurance of the electrolyte. The best magnetic properties are received at endurance of 9 days (fig. 5),

which confirms instability of the sulphate-chloride electrolyte. The film composition on a plateau (Fe — 15.4 %, Ni — 82.4 %) is close to the composition of the permalloy (Fe — 19 %/Ni — 81 %). The edge of the concentrator is a little bit thinner and contains more Fe — 51 %, Ni — 38 %. The defects of a "snow" type on the surface of the concentrator have a lot of iron (Fe — 32 %, Ni — 55 %) and additional impurities of Si, Al, O, S, P, C, Cr, Cl. Presence of sulphur in the electrolyte components leads to formation of slime of deposits with iron and sulphur (12.2 % of S; 87.8 % of Fe) on the elements of the electrolytic bath and flakes floating in the electrolyte, and to their appearance on the surface of the films. Heating of the electrolyte before pouring it in an electrochemical cell up to 50–80 °C improves the magnetic properties, and, the main thing, levels the thickness of the concentrators.

NiFe films were made [9] by electrodeposition of a sulphidic electrolyte on a copper substrate in the magnetic field. The field intensity varied from 0 up to 1.0 T, which increased the efficiency of the current from 68 up to 87 % and ensured a smooth NiFe surface of the films with small and dense particles. The presence of the complex-forming compounds of C₆H₈O₇ and H₃BO₃ at the selected concentrations of impurities in the sulphatic electrolyte and current density (fig. 6) ensure obtaining of the permalloy of Ni₈₁Fe₁₉ during the use of the magnetic field of 0.4 T.

Ionic liquids (IL — 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide (IL BMP-DCA)) were used [10] as an electrolyte for studying of the electrophoretic behavior of the ions of Ni²⁺ and Fe²⁺, introduced in IL in the form of chlorides and sulphates. In comparison with the water system in IL the regenerative potential between Ni²⁺ and Fe²⁺ decreased considerably. Electrodeposition of Ni—Fe alloys is easily reached by means of a constant potential during the electrolysis on a copper substrate. Usually, in a water solution an abnormal electrodeposition of Ni—Fe is observed, whereas in IL there is a simple reception of an alloy composition. The quality of the morphology of the deposits leaves much to be desired.

In [11] it is demonstrated, that an abnormal codeposition occurs because of suppression of the discharge of the ion of nickel at a high pH of the surface, causing formation of iron hydroxide, which does not limit the high level of an ion discharge.

The electrolyte for deposition of Fe—Ni alloy was prepared [12] by dissolution of FeSO₄ 7H₂O and NiSO₄ 6H₂O with a concentration of the ions of metals in water of 1.0 mol/l. By means of the sulfuric acid the level of pH was corrected up to 1, 2 or 3. It was experimentally confirmed, that an area with a raised level of pH was formed around the cathode (fig. 7), which promoted formation of the iron hydroxide interfering deposition of nickel.

An abnormal codeposition of Fe—Ni alloy depends on the intermediate action of pH solutions and adsorption of FeOH⁺ on the deposition sites. Small constants of dissociation of FeOH⁺ in comparison with NiOH⁺ in the course of a multi-stage hydration of the ions of iron determine a restriction for the deposition of nickel.

Because of instability of the sulphatic electrolytes and presence of sulphur in the deposits, the use of the chloride electrolytes seems to be more promising.

Electrodeposition from the chloride electrolytes

In [13] the process is considered of the electrodeposition of a nickel-iron alloy from a chloride bath consisting of mol/l:

0.20 — NiCl₂, 0.025 — FeCl₂ with pH = 5 at a room temperature. For suppression of an abnormal codeposition and reception of the permalloy films with composition of Ni₇₈Fe₂₂ it is proposed to use additives of the complex-forming ethylenediamine in quantity from 0.2 up to 0.3 mol/l (fig. 8).

Electrodeposition from chloride electrolytes with the composition, mol/l.: NiCl₂ 6H₂O — 0.04; FeCl₂ 4H₂O — 0.037; NH₄Cl — 0.9; KBr — 0.15; H₃BO₃ — 0.48; Na₃C₆H₅O₇ — 0.25; C₄O₆H₈ — 0 (0.67); HCOOH — 35 ml/l was studied in [14] at pH = 3, temperature of 25 °C and current of 0.5–2.0 mA/cm². Presence of the complex-forming compounds at the selected concentration of impurities in the electrolyte and current density do not ensure (fig. 9) obtaining of permalloy of Ni₈₁Fe₁₉.

Measurements of the transitive currents were used in [15] for characterizing electrocrystallization of Fe–Ni alloy on a platinum cathode from a chloride solution with pH = 2 and 4. Fe–Ni alloys were deposited from the solutions with the molar correlation of 1:1, 10:1 and 1:10. The model used for the analysis shows, that the mechanism of nucleation was typically three-dimensional for both values of pH at all the molar correlations.

Ni–Fe films were received [16] during electrodeposition from the chloride electrolyte with the mass correlation of Ni²⁺/Fe²⁺ = 20.7; 13.8; 7.8, with the additive of 25 g/l of H₃BO₃ at 55.5 °C, pH = 2.5 and the current density of 20 mA/cm². An average grain was of 20...30 nm. The share of iron in the film, according to the mass correlations, was 11; 13 and 31 %, while the content of oxygen reached 22.5 %.

The applied electrolytes were characterized by the molar correlation of nickel and iron, sometimes bigger [5] — 35.1, than 4.26 for Ni₈₁Fe₁₉ alloy, and sometimes smaller [1, 14] — 3.42. There is no an electrolyte with the identical molar correlation of the components of an alloy in a solution and in a deposit.

Research of the deposition from chloride electrolyte was done [17] with the correlation of atoms 4.26, as in Ni₈₁Fe₁₉ alloy, g/l: FeCl₂ 4H₂O — 5.8; NiCl₂ 6H₂O — 28; H₃BO₃ — 30; C₆H₈O₇ H₂O — 3, pH 3.5. In comparison with the sulphate-chloride electrolyte, the increase of the growth rate and of the films' thickness occurs 2–3 times faster. Addition of the hydrochloric acid regulates pH of the electrolyte, cleans the electrolyte from the slime and makes the electrolyte stable. In a chloride electrolyte, which corresponds by the content of iron and nickel to Ni₈₁Fe₁₉ alloy, an increase of the cathodic output is reached due to the additives of the basic salts without a change of their correlation.

Technique for preparation of chloride electrolyte

Preparation of the chloride electrolyte was investigated by means of B-1100 spectrophotometer. Two series of experiments were done with a consecutive dissolution of the components of the electrolyte in water according to fig. 10 and with a control of the spectrophotograms.

Electrolyte I. As a result of a consecutive introduction in water of portions of FeCl₂ 4H₂O — 11 + 11 + 22 = 44 g/l (C_{Fe} = 232 mmole) the solutions and spectral coefficients of the directed transmission of the solutions with the chloride iron with 10 mm ditches were received. The dependence of the optical transmission on the wavelengths of 315...1050 nm of a water solution on the concentration of FeCl₂ 4H₂O is presented in fig. 11.

The solution has yellow-brown color. Yellow color looks like the basic one, while the brown color looks like a reflection from the particles floating in the liquid. In the basic liquid a form of suspension is present, but not coagulating precipitates.

The spectral coefficients of a directed transmission at a consecutive addition of portions of hydrate of chloride of iron into the solution are characterized by peaks of light absorption on the wavelengths of 345 and 945 nm.

After adding of boric acid the spectrogram changed in the areas far from the absorption peaks (fig. 12). The solution had a low acidity of pH = 5.6. After the sedimentation, within 7 days, the color of the solution changed for yellow-green and a red deposit appeared. The solution was filtrated and the composition of the deposit was analyzed. Iron hydroxide precipitated.

Change of the spectral coefficients of the directed transmission at a consecutive introduction of portions of the hydrate of nickel chloride NiCl₂ 6H₂O up to 224 g/l into the solution gives the following spectral dependences of the light transmission, presented in fig. 13. The spectral coefficients of the directed transmission at a consecutive adding of portions of hydrate of nickel chloride into the solution are characterized by the peaks of light absorption on the wavelengths of 395, 725 and 985 nm. The solution with the additive of boric acid H₃BO₃ of 40 g/l has a yellow-green color and it becomes darker, when the concentration of the nickel chloride is increased, but it practically does not change its spectral characteristics. After the sedimentation during 7 days the color did not change and no precipitation was observed.

Mixing of the identical volumes of the solutions with iron, nickel and boric acid gives a chloride electrolyte with the spectrophotogram presented in fig. 13. Spectral coefficients of the directed transmission during mixing of the solutions of the chlorides of iron and nickel are characterized by peaks of light absorption on the wavelengths of 395, 725 and 985 nm, which correspond to nickel, which has 4.26 times higher concentration than iron. The solutions of the salts of nickel and iron, have, accordingly, pH = 5.5 and 3.6.

The additive of saccharin of 1.6 g/l in the electrolyte changes its characteristics, reducing the transmission on the wavelengths of 500 and 900 nm in the areas of good light transmission for the solution of the nickel chloride. The acidity raises and pH = 3.17.

The additive of the hydrochloric acid of 2 g/l in the electrolyte changes its characteristics, reducing the light absorption on the wavelengths of 540 and 860 nm. These areas are out of the peak of light absorption for the solutions of the chlorides of iron and nickel. The electrolyte becomes much lighter. The suspension is dissolved. The acidity of the chloride electrolyte I with all the additives is pH = 1.73.

The dependences of the optical transmission of electrolyte I with the additive of saccharin and hydrochloric acid point to the fact that the saccharin and the hydrochloric acid interact with the chlorides of nickel and iron, the components of the electrolyte.

Electrolyte II. This electrolyte has a twice as small concentration of the basic impurities of iron and nickel. The additives of saccharin and hydrochloric acid do not change the optical characteristic of the solutions of FeCl₂ 4H₂O and NiCl₂ 6H₂O, although the solutions become considerably lighter and the value of pH changes from 5.6 to 1.64. Interaction of the brown suspension of the hydroxide of the trivalent

iron with the hydrochloric acid results in its dissolution and formation of a yellow solution of the chloride of the trivalent iron.

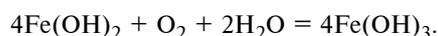
In fig. 14 the optical transmission of the chloride electrolyte II is characterized by peaks of absorption of light in the wavelengths of 395, 725 and 985 nm, this is similar to electrolyte I, but differs from it by twice as big transmission of light in the wavelengths of 510 and 895 nm, because the quantity of the basic impurities is twice as little. The transmission of more than 100 % testifies to the total internal reflection on the border of the electrolyte—glass of the cuvette.

An additive of the boric acid was introduced after the additives of saccharin and hydrochloric acid, and $\text{pH} = 1.34$. After 14 days of storage with a filtration a light-blue deposit precipitated. FeCl_2 and NiCl_2 can precipitate as a deposit in the form of a complex with the boric acid H_3BO_3 , to what the presence of chlorine in the amount of 65.17 %, 21.95 % of nickel and 5.88 % of iron testifies. Out of 134 g/l chlorides of nickel and iron introduced into the solution, 30 g, precipitate, i.e. a lot of nickel and iron are removed.

A comparison of the optical transmission of chloride electrolytes I and II shows, that electrolyte I has bigger absorption of light with the wavelength of 345 nm, characteristic for iron.

Chemical processes in a solution of the iron chloride

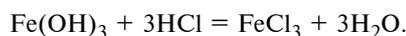
During a dissolution of the iron chloride in water [18] a hydroxide of bivalent iron $\text{Fe}(\text{OH})_2$ can precipitate, which in a fresh form has a grey-green coloring. It does not dissolve in water, quickly darkens owing to oxidation, possesses (just like all compounds of the bivalent iron) regenerative properties and in the presence of O_2 and H_2O in the air eventually is slowly oxidized by the dissolved oxygen up to the hydroxide of the trivalent iron:



The hydroxide of the trivalent iron with the formula of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ has a red-brown color, and it does not dissolve in water.

The content of the trivalent iron is specified in the passport for the chemical. In our case the impurity of the trivalent iron makes 0.2 % of the weight of the hydrate of the iron chloride.

Interaction of the brown sediment of the hydroxide of the trivalent iron with acids, for example, with a solution of the hydrochloric acid, leads to a dissolution of the sediment and formation of a yellow solution of the chloride of the trivalent iron.



Check of action of the hydrochloric acid on the sediment from solution I showed the presence of such an effect.

Instability of the bivalent iron and its transition into the trivalent one defines all the complexities of reception of a set composition of the permalloy films, because the trivalent iron is deposited with a higher speed due to a bigger ion charge and this increases the iron content in a film. When the hydrochloric acid is added to the electrolyte of type II before filtration of $\text{Fe}(\text{IT})_3$, it dissolves and transforms into FeCl_3 .

After filtration of electrolyte I, there is no $\text{Fe}(\text{IT})_3$ in it, and additive of the hydrochloric acid lowers pH and clarifies the electrolyte. Change of the spectrophotograms due to addition of the saccharin and the hydrochloric acid into electrolyte I occurs, obviously, because of interaction of these substances with the cleaned solution of the iron chloride. Under the common name of the saccharin, its salts, crystalline

hydrate of sodium saccharin of $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NaNO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are on sale. Absence of changes in the spectrograms at the same additives in the crude electrolyte II testifies to absence of reaction of clarification in electrolyte II.

Boric acid is a complex-forming agent and it allocates from FeCl_2 solution a red-brown sediment, the composition of which includes 42.07 % of iron and 57.93 % of chlorine. The sediment is removed during filtration. The data concerning the filtrate composition were received on Philips XL 40 energy-dispersing x-ray microanalyzer. The content of the atoms with small nuclear weight is not defined. Nuclear weights: of iron — 55.85; chlorine — 35.45, while FeCl_2 has the molecular weight of 126.75. FeCl_2 consists of 44 % of iron and 56 % of chlorine. These values are very close to the measured data. If we wash well the sediment with water, the iron chloride will be dissolved and the energy-dispersing x-ray spectrum of the filtrate will give the following composition: Cl — 15.69 %, Fe — 81.27 %. In its composition the sediment contains much more iron, than the iron chloride, i.e. it contains hydroxides.

Electrochemical deposition of the permalloy films

Carrying out of the processes of deposition of the permalloy films from the chloride electrolyte demonstrated the following.

Electrolyte I ensures the speed of sedimentation of 0.3 micrometers/min. of the permalloy film with composition of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ after addition of the iron chloride for compensation of the primary deposition of nickel (fig. 15). The composition of the films is determined, as it is shown in fig. 6, by the composition of electrolyte I and depends little on the deposition mode by the current. During two months of the use of the electrolyte of type I there were 24 processes of deposition with the total thickness of films of 167 μm . The electrolyte was not exhausted and did not change its properties. The chloride electrolyte, cleaned of the trivalent iron and with the stabilization ensured by the hydrochloric acid is stable and provides a reproducible process of deposition.

Electrolyte II with $\text{pH} = 1.6$ ensures the speed of sedimentation of 0.13 $\mu\text{m}/\text{min}$. of a permalloy film with composition of $\text{Ni}_{92}\text{Fe}_8$.

Thus, the advantage of electrolyte I for deposition of permalloy films is obvious.

Magnetic properties of the permalloy films

In [20] we considered the process of a local electrochemical deposition from a chloride electrolyte, and permalloy films of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ were obtained with the magnetic properties similar to the properties of the volume samples, uniform by their thickness and with small mechanical stresses without a high-temperature annealing. The permalloy films deposited by the investigated method are intended for strengthening of the magnetic field and increase of the magnetic sensitivity of an element in the magnetic-semiconductor integrated microsystems.

The optimal magnetic properties of the permalloy films with composition of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ are obtained, when we take into account the influence of the magnetic field of the Earth and electrodeposition with formation of the nanostructures [21]. Variation of the magnetic properties of the permalloy films allows us to optimize their application in the magnetic field concentrators in their combination with the magnetosensitive elements.

The magnetic properties of the permalloy films, made by the technology of a local electrochemical deposition from the chloride electrolyte [22] were investigated. The dependences of the magnetization on the mode of deposition, composition and geometry of the local deposition were defined. It was established, that the magnetization of the multielement concentrators makes it possible to expand the range of the magnetic field before the saturation. Use of the permalloy films with different contents of iron allows us to control the magnetization characteristics. In the magnetic-semiconductor microsystems the permalloy films are used for the concentrators of the magnetic field raising the sensitivity.

The conditions for reception of the films and, first of all, the composition of the electrolyte define the composition of the films and their magnetic properties (fig. 17).

The process of deposition from the chloride electrolyte prepared with filtration of the precipitants of iron with boric acid and the subsequent stabilization by the hydrochloric acid ensures new properties — independence of the composition of the current density and excess of the deposition of nickel over iron. This opens new opportunities for reception of the necessary composition and the magnetic properties of the permalloy films in setting the composition of the electrolyte, which is controlled by the spectrophotometer.

Conclusion

The process of deposition of the permalloy films is essentially influenced by the method of preparation of the chloride electrolyte, taking into account the interaction of the basic and auxiliary component chemicals. The suppression of formation of the ions of iron Fe^{3+} and cleaning of the electrolyte from the precipitants of the trivalent iron ensure a congruous deposition and give the basis to assert, that an abnormal deposition is determined by the iron's property to change its valency from two to three. Removal of the hydrates of iron Fe^{3+} from the solution by means of the boric acid and filtration allows us to solve the problem of an abnormal deposition and to obtain a method for a reproducible reception of films with the composition corresponding to the set composition of the electrolyte — congruous electrochemical deposition.

Research of the thickness of the permalloy films and of the magnetic properties was done with the use of the equipment of the Center of Collective Use TsKP Functional Control and Diagnostics of the Micro- and Nanosystem Technologies of NPK Technological Centre. The thickness of the films of the concentrators was measured by means of the microinterferometer of the analyzer of microsystems MSA-500. The research of the magnetic characteristics of the coercive force and of the flow of the magnetic field determined by the magnetization of the concentrators, components of the plates, was done on MESA-200 analyzer of the magnetic properties of films.

The research of the composition of the film concentrators of the magnetic field was done by means of Philips XL 40 energy-dispersive x-ray microanalyzer of the Center of Collective Use "Diagnostics and Modification of the Microstructures and Nanoobjects" (TsKP DMMN) of MIET.

References

1. **Brenner A.** Electrodeposition of Alloys, *Academic Press*, New York, 1963. 460 p.
2. **Venkatesetty H. V.** Electrodeposition of Thin Magnetic Permalloy Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 3, pp. 403—407.

3. **Vyacheslavov P. M.** *Precipitation of alloys*, Leningrad, Mashinostroenie, 1977. 96 p. (in Russian).
4. **Belenkii M. A., Ivanov A. F.** *Elektroosajdenie metallicheskih pokritii*. Spravochnik. Moscow, Metallurgiya, 1985. 500 p. (in Russian).
5. **Castellani E. E., Powers J. V., Romankiw L. T.** *Nickel-iron (80:20) alloy thin film electroplating method and electrochemical treatment and plating apparatus*. Pat. US 4102756 A. 1978.
6. **Horkans J.** Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe, *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and technology*, 1981, vol. 128, no. 1, pp. 45—51.
7. **Smistrup K., Tang P. T., and Møller P.** Pulse Reversal Permalloy Plating Process for MEMS Applications, *ECS Transactions*, 2007, vol. 25, no. 3, pp. 179—189.
8. **Tikhonov R. D., Cheremisinov A. A. Generalov S. S., Gorelov D. V., Polomoshnov S. A. and Kazakov Iu. V.** Poluchenie concentratorov magnitnogo poly s pomoshju elektrochemicheskogo osazhdeniy permalloy, *Nano- i microsystemay tehnika*. 2015, no. 3, pp. 51—57 (in Russian).
9. **Yu Y. D., Wei G. Y., Lou J. W., Sun L. X., Jiang L. and Ge H. L.** Preparation of NiFe films by magnetic electroplating, *Surface Engineering*, 2012, vol. 28, no. 1, pp. 24—29.
10. **Nai-Chang Lo, Pei-Chen Chung, Wan-Jung Chuang, Sodio C. N. Hsu, I-Wen Sun and Po-Yu Chenb.** Voltammetric Study and Electrodeposition of Ni(II)/Fe(II) in the Ionic Liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide, *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 2, pp. 9—16.
11. **Dahms H. and Croll I. M.** The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, no. 8, pp. 771—775.
12. **Nakano H., Matsuno M., Oue S., Yano M., Kobayashi Sh. and Fukushima H.** Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe-Ni Alloys from Sulfate Solutions, *The Japan Institute of Metals, Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 11, pp. 3130—3135.
13. **Harris Th. M., Wilson J. L.** Electroplating bath for nickel-iron alloys and method. Pat. US 5932082 A, 1999.
14. **Afshar A., Dolati A. G. and Ghorbani M.** Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 77, pp. 352—358.
15. **Bento F. R. and Mascaro L. H.** Electrocrystallisation of Fe—Ni alloys from chloride electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 3—4, pp. 1752—1756.
16. **Abdel-Karim R., Reda Y., Muhammed M., El-Raghy S., Shoeib M. and Ahmed H.** Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni—Fe Alloys, *Journal of Nanomaterials*, 2011, vol. 2011, 8 p.
17. **Tikhonov R. D.** Electrodeposition of the NiFe alloy for the production of integrated microcircuits, *Galvanic Engineering and Surface Treatment*, 2015, no. 4, pp. 13—19 (in Russian).
18. **Chemical encyclopedia.** Redkol.: Knunyants I. L. and others. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1990, vol. 2, 671 p. (in Russian).
19. **Lin K., Chang J. W. and Romankiw L. T.** Effect of saccharin on the nucleation of permalloy plating, *Proc. Magnetic materials, processes, and devices IV*, Chicago, 1995, pp. 626—636.
20. **Amelichev V. V., Polomoshnov S. A., Nikolaeva N. N., Tikhonov R. D. and Kupriyova M. A.** Optimizaciya elektrochimicheskogo processa osazhdeniya plenok permalloiy dlya magnitopoluprovodnikoviyh microsystem, *Izvestiya Vuzov, Elektronika*, 2016, vol. 21, no. 5, pp. 482—484 (in Russian).
21. **Tikhonov R. D., Polomoshnov S. A., Gorelov D. V., Kazakov Iu. V. and Cheremisinov A. A.** Variirovanie magnitnich svoystv plenok permalloy, *Nano- i microsystemay tehnika*, 2016, vol. 18, no. 9, pp. 563—568 (in Russian).
22. **Tikhonov R. D. and Cheremisinov A. A.** Magnetization of Permalloy Films. *Russian Microelectronics*, 2017, vol. 46, no. 2, pp. 95—104 (in Russian).

А. А. Ковалевский¹, канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru,
А. С. Строгова¹, канд. техн. наук, зам. нач.-ка отд., e-mail: strogova@bsuir.by,
А. А. Шевченко², канд. техн. наук, вед. науч. сотр., Д. А. Котов¹, канд. техн. наук, доц.,
С. В. Гранько¹, канд. техн. наук, доц.

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

² ГНУ "Институт порошковой металлургии", Минск, Беларусь

ПРОЦЕССЫ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ КРЕМНИЯ

Поступила в редакцию 07.06.2017

Представлены результаты анализа влияния ультрадисперсных порошков кремния на закономерности горения смесевых твердых видов топлива с перхлоратом и перманганатом калия в качестве окислителя и группы металлов в качестве катализатора. Оценено влияние размера частиц и содержания порошка кремния на стационарную скорость горения смесевых твердого топлива (СТТ) гетерогенных конденсированных систем (ГКС). Показана возможность регулирования в широких пределах эффективности горения и предельных условий воспламенения смесей.

Ключевые слова: микро- и наноразмерные порошки, смесевое твердое топливо, время задержки зажигания, коэффициент эффективности, удельная поверхность ультрадисперсных частиц, температура воспламенения

Введение

Наноразмерные частицы металлов нашли широкое применение в различных областях аэрокосмической промышленности и энергетике в качестве каталитических добавок, улучшающих эффективность сгорания обычных видов топлива и подавляющих образование вредных веществ в энергетических установках [1–4]. Вместе с тем производство и использование наноразмерных порошков всегда сопряжено с опасностью их самовоспламенения и распространением горения, особенно в активной окислительной среде.

В свою очередь, повышение энергетических характеристик гетерогенных конденсированных систем (ГКС) в последние годы связано с использованием порошков металлов, в частности алюминия, в качестве одного из основных компонентов, содержание которого в смесевом твердом топливе (СТТ) достигает 20...25 масс. %. Опыт использования, а также обширные экспериментальные и теоретические исследования таких видов топлива, проводившиеся в России, США, Западной Европе, Японии и Китае, выявили ряд их крупных недостатков, обусловленных недогоранием металла, двухфазными потерями удельного импульса тяги двигателя и эрозионным воздействием на стенки соплового блока. Скоординированная совокупность фундаментальных и прикладных исследований в области создания перспективных видов смесевых твердого топлива (СТТ) гетерогенных конденсированных систем (ГКС) на основе наноразмерных порошков металлов может обеспечить в ближайшем будущем появление и широкое внедрение ГКС с принципиально новым уровнем энергетических характеристик. Применение наноразмерных металлических порошков в сочетании с

наноразмерными порошками кремния и углерода в СТТ ГКС приводит к увеличению энергетических характеристик топлива или составов взрывчатых веществ за счет высокой теплоты сгорания, снижению агломерации на поверхности горения, повышению удельного импульса, плотности топлива, устойчивости внутрикамерных процессов, повышению мощности взрывчатых составов [1–5].

В настоящее время в открытой печати опубликован ряд работ по характеристикам зажигания и горения ГКС, содержащих ультрадисперсные порошки (УДП) алюминия. Анализ этих работ показывает, что наибольший объем информации получен экспериментально для характеристик стационарного горения ГКС в различном диапазоне давлений газовой среды. Вопросы, связанные с горением других металлов, в том числе и кремния, изучены в литературе в гораздо меньшей степени. В частности, вопросам зажигания посвящены единичные публикации, относящиеся к системам, содержащим дисперсные порошки магния, кремния, железа и меди [5–8]. В то же время процессы зажигания и горения СТТ, содержащего кремний, представляют научный интерес с точки зрения развития теории горения конденсированных систем и практическую значимость при иницировании ГКС и их компонентов, при оценке пожаро- и взрывобезопасности технологии их производства.

В связи с этим проведение комплексных экспериментальных исследований процессов зажигания и горения СТТ, содержащего порошок кремния разной дисперсности, учитывающих влияние размера частиц и содержания металлического горючего в составе ГКС, является актуальной проблемой, которая позволит разработать технологичес-

кие принципы использования наноразмерных порошков кремния в составе нового поколения ГКС.

Цель работы состоит в комплексном экспериментальном исследовании процессов зажигания и горения смесевых твердопливных композиций, содержащих порошки кремния и металлов разного гранулометрического состава, таких как алюминий, титан, железо, никель, медь, а также углерод (наноуголь).

Методика эксперимента

Исследование процесса зажигания СТТ нагретым телом проводили в условиях кондуктивного нагрева на горячей металлической платформе в воздухе при нормальных условиях в диапазоне температур 923...1223 К. Исследуемый образец СТТ крепили к штоку, который свободно перемещался в вертикальном направлении по направляющей штанге. Для исключения теплового влияния штока, на котором крепился исследуемый СТТ, материал штока выбирали таким образом, чтобы его теплофизические характеристики были близки к соответствующим значениям характеристик СТТ (асбоцементная композиция). Образец СТТ прижимали к нагретой металлической платформе с силой 3,0...3,5 Н. Момент зажигания СТТ фиксировали по появлению пламени. За время задержки зажигания $\tau_{зз}$ принимали промежуток времени от момента соприкосновения образца с нагретой платформой до появления видимого пламени. Измерение температуры поверхности платформы проводили с помощью платино-платинородиевой термопары с точностью $\pm 1^\circ$.

Дополнительно зажигание СТТ осуществляли с помощью вольфрамовой проволоочки с вершины конуса образцов. Температуру пламени при горении измеряли с помощью оптического пирометра Chino Work LTD (Japan), а также определяли по эталонным термометрическим цветовым термограммам пламени [9, 10] путем видеосъемки тепловизором марки Jade J530SB в инфракрасной области спектра 2,5...2,7 мкм в воздухе при нормальных условиях.

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

Стационарную скорость горения СТТ определяли, используя образцы торцевого горения диаметром 10 и высотой 30 мм, бронированные по боковой поверхности. Измерение скорости горения СТТ проводили в колориметрической бомбе постоянного давления В-08 МА в среде аргона при комнатной температуре методом сгорающих проволоочек.

Процесс горения фиксировался с помощью видеокамеры Motion BLITZ Cube 3-3, которая позволяет проводить съемку с частотой до 120 тыс. кадров/с, накапливать видеоинформацию в течение 3 с и затем анализировать ее в замедленном режиме или по отдельным кадрам.

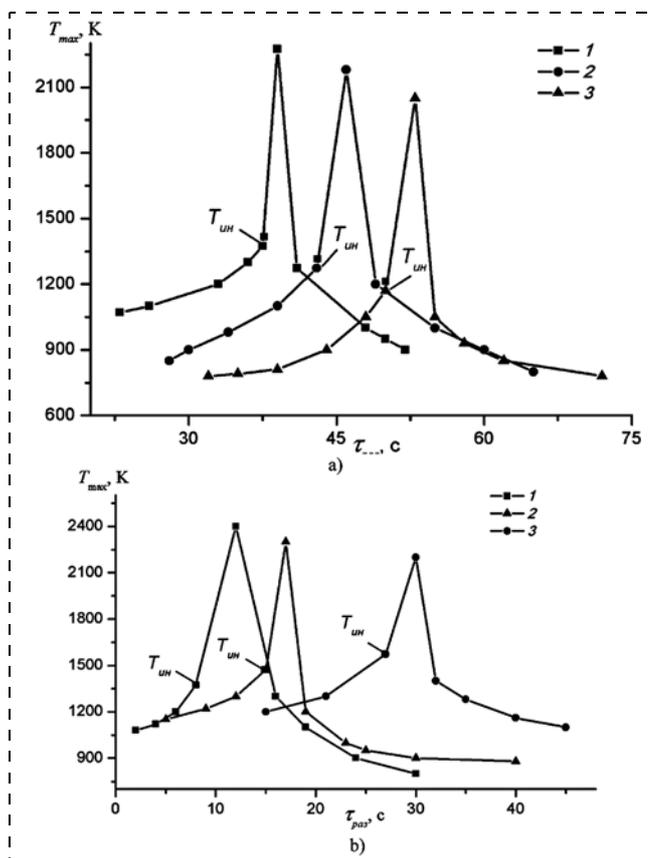


Рис. 1. Термограммы саморазогрева порошков кремния с твердыми окислителями в процессе зажигания и горения в воздухе ($s = 0,95$). Микроразмерные (2–7 мкм) (а), наноразмерные (10–50 нм) (б) порошки кремния с твердыми окислителями: 1 – Si + KClO₄ + S; 2 – Si + KClO₄; 3 – Si + S

Fig. 1. Thermograms of self-heating of the silicon powders with solid oxidizers in the process of ignition and burning in the air ($s = 0.95$). Micro-sized (2–7 micrometers) (a) nano-sized (10–50 nm) (b) silicon powders with solid oxidizers: 1 – Si + KClO₄ + S; 2 – Si + KClO₄; 3 – Si + S

Типичные термограммы процесса зажигания и горения исследуемых порошков кремния, полученные с помощью обработки программным комплексом Altair, представлены на рис. 1.

Результаты исследования

С учетом особенностей масштабирования порошков было исследовано влияние размера порошков кремния с порошками металлов и неметаллов на закономерности горения смесевых твердого топлива преимущественно с перхлоратом натрия, калия и серы в качестве окислителя. Горение образцов наноразмерного (10...50 нм) порошка кремния и микроразмерного порошка (4...7 мкм) кремния (рис. 2) протекало в две стадии.

Первая стадия горения, согласно результатам тепловизионных измерений, представляла собой процесс распространения фронта горения от вершины конуса к основанию с низкой интенсивностью свечения (поверхностное горение). После прохождения первой стадии горения и достижения температуры плавления микроразмерных порош-

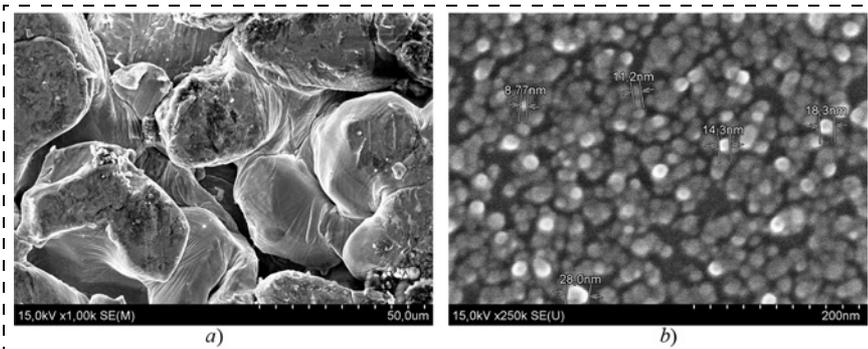


Рис. 2. Упаковка и размеры микро — (а) и наноразмерных (b) порошков кремния
Fig. 2. Packing and dimensions of the micro- (a) and nano-sized (b) silicon powders

ков кремния 1683 К, а наноразмерных порошков 1591 К наблюдалось резкое увеличение температуры, сопровождавшееся ярким свечением, которое охватывало весь объем порошка (рис. 3).

На второй стадии достигалась максимальная температура, после чего начиналось медленное охлаждение образцов (см. рис. 1). Время прогрева до начала возгорания СТТ из наноразмерных (10...50 нм) порошков кремния в воздухе при нормальных условиях в зависимости от окислителя в составе порошков при температуре плоского нагревателя 1073...1173 К составляло для составов Si + KClO₄ + S 5 с, Si + KClO₄ 10 с и Si + S 15 с; для СТТ из микроразмерного порошка кремния таких же составов — 15, 25 и 30 с, соответственно, при температуре плоской платформы 1173...1223 К. Микроразмерные порошки кремния ≥43 мкм не зажигаются и не поддерживают самораспространяющегося механизма горения. На первой стадии горения максимальная температура микропорошка с частицами размером ≤7 мкм равна 1300...1400 К. На второй стадии горения в режиме теплового взрыва максимальная температура наноразмерных и микроразмерных порошков кремния отличается на 150...200 К. Для наноразмерных (30...50 нм) по-

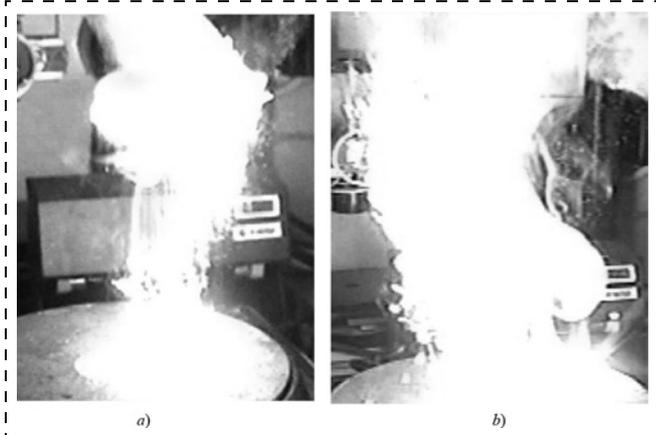


Рис. 3. Горение в режиме теплового взрыва порошков кремния с размером частиц 2...7 мкм (а) и с размером частиц 10—50 нм (b)
Fig. 3. Burning in the mode of a thermal explosion of the silicon powders with the size of particles of 2...7 micrometers (a) and with the size of the particles of 10—50 nm (b)

рошков кремния она достигает 2400 К и микроразмерных (≤7 мкм) порошков — 2250 К. Получены зависимости времени разогрева и зажигания СТТ, содержащих порошки кремния и других компонентов такой же дисперсности (см. рис. 1), от заданной температуры поверхности на горячей металлической платформе в воздухе при нормальных условиях (кондуктивный нагрев). Определены значения температур на поверхности реакционного слоя для ис-

следуемых составов СТТ в момент появления видимого пламени, а также константы химической кинетики процесса горения (рис. 4).

Как только количество подводимой теплоты становится недостаточным для нормального хода экзотермических реакций, горение прекращается.

На основании экспериментальных данных установлено, что процесс горения микроразмерного (≤7 мкм) порошка кремния без добавок других металлов и окислителей характеризуется энергией активации 729,1 кДж/моль). Введение в состав порошков кремния окислителей приводит к снижению температурной зависимости процесса горения, о чем свидетельствует уменьшение энергии активации $E_{ак}$ (рис. 4).

При введении в состав порошков кремния таких твердых окислителей, как сера (S): для микродисперсных порошков $E_{ак} = 111,7$ кДж/моль; для нанодисперсных порошков $E_{ак} = 104,3$ кДж/моль; перхлорат калия (KClO₄): для микродисперсных порошков $E_{ак} = 132,8$ кДж/моль; для нанодисперсных порошков $E_{ак} = 80,3$ кДж/моль, как по отдельности, так и совместно, приводит к снижению температуры инициирования, а соответственно, к уменьшению энергии активации, что говорит о снижении температурной зависимости горения СТТ.

Расчет энергии активации проводили по уравнению Вант-Гоффа — Аррениуса:

$$E_{ак} = -8,3 \cdot 10^{-3} \frac{2,31g\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \cdot 10^{-4}},$$

где V_1 — скорость горения при температуре инициирования T_1 , г · с⁻¹; V_2 — скорость горения при температуре инициирования T_2 , г · с⁻¹; T_2 и T_1 — конечная и начальная температура инициирования, К.

Экспериментальное исследование процесса зажигания проводили главным образом на составах СТТ, состоящих из порошков кремния, серы, перхлората и перманганата калия различной дисперсности (от 43 мкм до 10...50 нм). В качестве

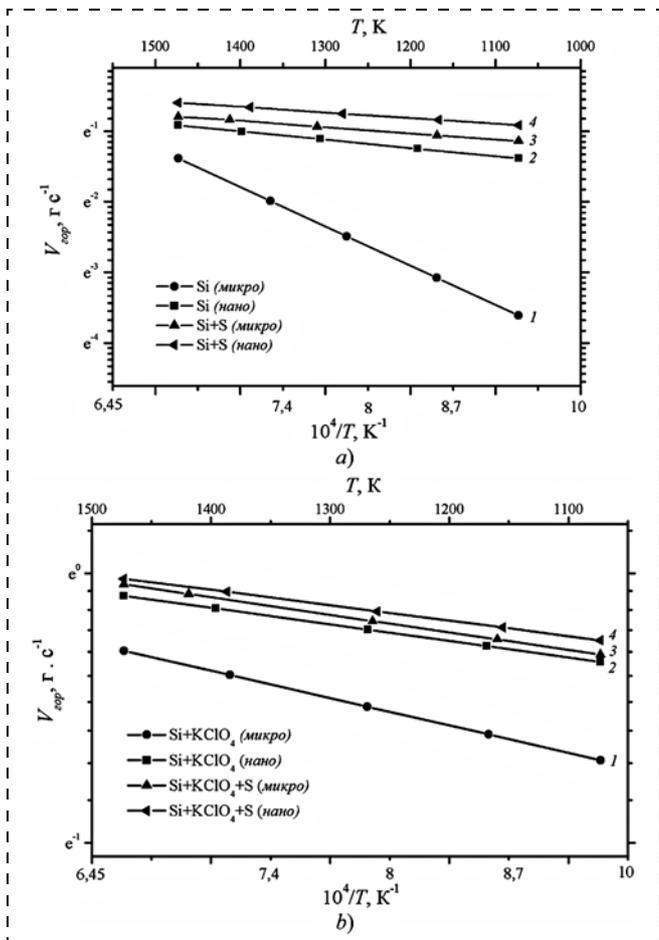


Рис. 4. Зависимость скорости горения для микро- и наноразмерных порошков кремния и их смесей с окислителями
Fig. 4. Dependence of the speed of burning for the micro- and nano-sized powders of silicon and their mixtures with oxidizers

металлического горючего использовали микро-размерные порошки кремния с размером частиц $R_{\text{час}} = 2...7$ мкм и наноразмерные порошки кремния с размером частиц $R_{\text{час}} = 10...50$ нм, содержание которых варьировалось в диапазоне 20...90 масс. %. Кроме того, в исследуемый состав СТТ вводили такие катализаторы, как нануголь, порошки тантала, вольфрама, алюминия, титана, железа, никеля, меди, молибдена, средний размер частиц которых ≤ 70 нм, а также порошки перхлората калия, перманганата калия, серы как окислители в количестве от 10 до 50 масс. %. Влияние добавки наноразмерного порошка металла в качестве катализатора в СТТ оценивали по времени задержки зажигания, т.е. промежутку времени между началом поджигания топлива или контактированием самовоспламеняющихся компонентов топлива и его воспламенением, характеризуемым повышением температуры в зоне реакции с появлением пламени и коэффициентом эффективности $K_{\text{эф}}$, т.е. отношением времени задержки зажигания τ_{33} металлизированного состава без добавки катализатора к времени задержки зажигания $\tau_{33\text{к}}$ состава СТТ с добавкой катализатора. Исследования проводили на составе

СТТ, содержащем наноразмерные порошки металлов и кремния. В качестве металлического горючего использовали наноразмерный (10...50 нм) порошок кремния, количество которого составляло 40 масс. %. Влияние наноразмерных порошков металла на характеристики зажигания базового состава СТТ при температуре инициирования (зажигания) 1123 К приведены в табл. 1.

Анализ результатов исследования показал, что наиболее эффективной добавкой катализатора в состав СТТ с наноразмерным порошком кремния является наноразмерный порошок тантала. Так при содержании 2 масс. % наноразмерного порошка тантала при наличии в качестве окислителя перхлората калия ($\text{KClO}_4 + \text{S}$) в количестве 58...50 масс. % в наноразмерном порошке кремния, как базовом составе СТТ, время задержки зажигания уменьшается в 2,2 раза. Введение 1 масс. % наноразмерного порошка вольфрама в базовый состав СТТ сокращает время задержки зажигания на 15 %, введение 5 масс. % наноразмерного порошка вольфрама — на 50 %. Каталитическая активность наноразмерных порошков металлов по отношению к порошкам кремния уменьшается в ряду $\text{Ta} > \text{W} > \text{Al} > \text{Ti} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mo}$ (см. табл. 1 и рис. 5). Введение 4 масс. % микроразмерного порошка железа в базовый состав СТТ наноразмерного порошка кремния уменьшает время задержки зажигания на 20...25 %. Таким образом, с уменьшением размера частиц порошков металлов время задержки зажигания СТТ уменьшается.

Определены осредненные значения температур на поверхности реакционного слоя исследуемых СТТ в момент появления видимого пламени с помощью тепловизионной съемки при постоянном значении коэффициента излучения поверхности образцов $s = 0,95$. Установлено, что зажигание СТТ, содержащего ультрадисперсные (10...50 нм) порошки кремния и алюминия, происходит вблизи поверхности конденсированной фазы при температуре ~ 1023 К с образованием жидкого вспененного слоя (рис. 6, а). Появление видимого пламени при зажигании состава, содержащего микрораз-

Таблица 1
Table 1

Влияние типа катализатора на время задержки зажигания смеси твердого топлива в составе Si + KClO₄ + S (наноразмерные порошки кремния, перхлората калия и серы)
Influence of a type of the catalyst on the period of ignition delay of the mixture of solid fuels in the composition of Si + KClO₄ + S (nano-sized silicon powders, perchlorate of potassium and sulfur)

Характеристики <i>Characteristics</i>	Элемент <i>Elements</i>								
	Si	Ta	W	Al	Ti	Cr	Co	Fe	Cu
C, масс. % <i>C, % of mass</i>	40	2	5	10	4	5	5	4	4
τ_{33} , с	11	5	5,5	6,4	7,2	7,4	7,8	8	8,6
$\tau_{33\text{к}}$, с									
$K_{\text{эф}}$		2,2	2,0	1,72	1,53	1,49	1,41	1,375	1,28

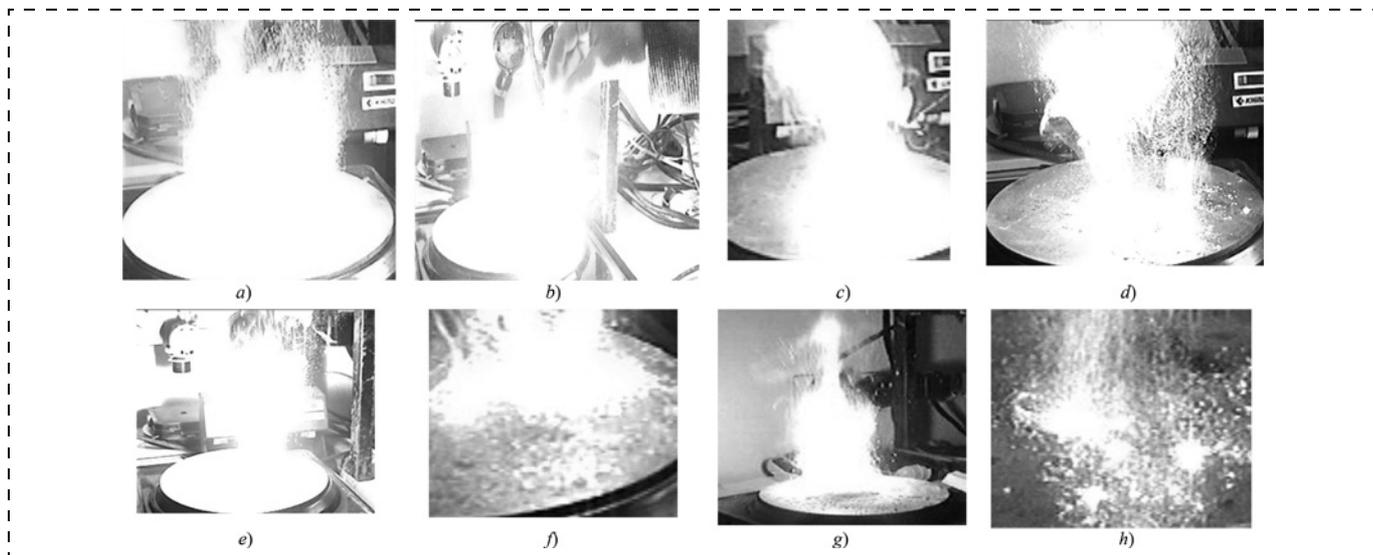


Рис. 5. Фрагменты горения СТТ в составе наноразмерных порошков кремния, перхлората натрия, наногля и серы с различными катализаторами: *a* — Ta; *b* — W; *c* — Al; *d* — Ti; *e* — Co; *f* — Fe; *g* — Cu; *h* — Mo

Fig. 5. Fragments of burning of MSF in the composition of the nano-sized powders of silicon, sodium perchlorate, nanocoal and sulfur with various catalysts

мерные (2...7 мкм) порошки кремния и алюминия, происходит при температуре поверхности 1183 К. Установлено, что время прогрева реакционного слоя и появления пламени существенно больше

(рис. 6, *b*), чем для состава с ультрадисперсными порошками, которые позволяют снизить среднюю температуру на поверхности реакционного слоя образца СТТ до 1033 К.

Появление видимого пламени СТТ с наноразмерными порошками кремния 10...30 нм происходит при средней температуре поверхности реакционного слоя 923 К.

Обнаружено, что порошки кремния, стабилизированные серой или водородом, с размером частиц 10...30 нм более эффективны, чем порошки с размером частиц 30...50 нм (рис. 7), а более того, чем микроразмерные порошки. Этот результат представляется важным при создании быстрогорящего высокоэнергетического топлива (БГВЭТ).

Особо следует отметить влияние на процесс горения СТТ добавок ультрадисперсных порошков молибдена и гидроксида кальция. Анализ результатов исследования показал, что добавка ультрадисперсных порошков молибдена и гидроксида кальция при $T_{ин} = 1073$ К в состав, содержащий наноразмерный порошок кремния, увеличивает время задержки в 1,1—1,2 раза. Результаты тепловизионной съемки показали, что средняя температура поверхности реакционного слоя СТТ в момент появления видимого пламени уменьшается на 113 К при введении в базовый состав 1 % порошка молибдена и на 193 К при введении гидроксида кальция.

Эффективность влияния всех исследуемых порошков на задержку зажигания СТТ возрастает с увеличением размера частиц (табл. 2). Уменьшение среднего размера частиц окислителя ведет к повышению скорости горения. Характерно, что одновременно повышается температура горения, приближаясь к своему теоретическому значению. Это означает, что с уменьшением размера частицы окислителя увеличивается полнота выделения теп-

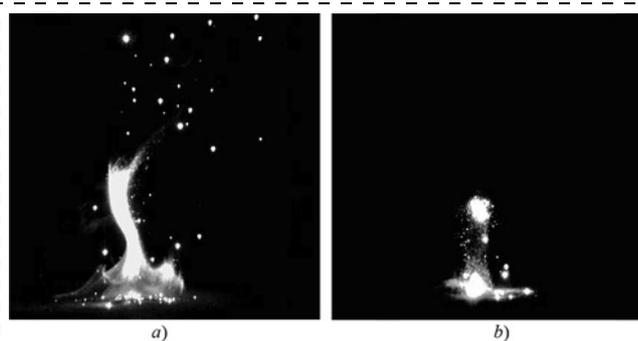


Рис. 6. Зажигание СТТ, содержащего ультрадисперсные порошки кремния и алюминия с образованием жидкого вспененного слоя (*a*) и микроразмерные порошки кремния (*b*)

Fig. 6. Ignition of MSF, containing the superdispersed powders of silicon and aluminum with formation of a liquid foamed layer (*a*) and micro-sized powders of silicon (*b*)

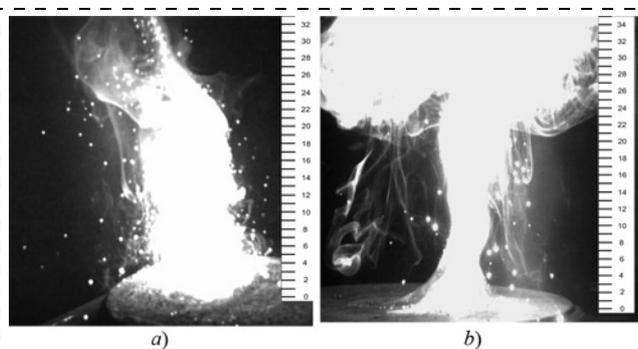


Рис. 7. Быстротечное горение наноразмерных 30...50 нм (*a*) и 10...30 нм (*b*) порошков кремния

Fig. 7. Quick burning of the nano-sized 30...50 nm (*a*) and 10...30 nm (*b*) silicon powders

Влияние состава и размера частиц окислителя на время задержки зажигания смесового твердого топлива, в составе наноразмерные порошки кремния, алюминия, титана и углерода (наноуголь) (Si + Al + Ti + C)
Influence of the composition and sizes of the particles of the oxidizer on the time of delay of ignition of the mixture of solid fuels in the composition of the nano-sized powders of silicon, aluminum, titanium and carbon (nanocoal) (Si + Al + Ti + C)

Параметры Parameters	Окислитель Oxidizers									
	KClO ₄		NaClO ₄		NH ₄ ClO ₄		KNO ₃		S	
R _{час} , нм R _{час} , nm	30...50	10...30	30...50	10...30	30...50	10...30	30...50	10...30	100	
τ _{зз} , с	11	3,6	11,5	3,8	12	4	12,8	4,27	28	
τ _{зз} , с	1	3,05	1	3,02	1	3,0	1	3,01	0,39	

лоты [5]. Введение в составы на основе рассматриваемых окислителей ультрадисперсных порошков металлов приводит к значительному увеличению их скорости горения и, как следствие, к снижению потерь на агломерацию кремния на горячей поверхности.

Самая высокая эффективность горения наблюдается для порошков кремния, стабилизированных водородом (табл. 3).

Механизм влияния масштабирования порошков на процесс зажигания СТТ определяется возможностью интенсивного окисления частиц порошка на поверхности реакционного слоя или в непосредственной близости от нее. Если процесс окисления частиц порошка происходит в прогретом слое, то возможен аномальный режим зажигания, сопровождающийся резким звуковым эффектом, растрескиванием поверхностного слоя, его дроблением и выгоранием (рис. 8).

О степени влияния добавки ультрадисперсных порошков металла в составе СТТ свидетельствуют значения коэффициентов эффективности горения (табл. 1—3). Анализ результатов показал, что с увеличением температуры поверхности металлической платформы эффективность добавки наноразмерных порошков металлов в качестве катализатора возрастает за исключением ультрадисперсного порошка никеля (табл. 4). Установлено, что при температуре иницирования 1023 К время задержки воспламенения в случае добавки 4 масс. % алюминия составляет 12 с, для 5 масс. % титана 12,5 с и для 4 масс. % никеля 14 с. Увеличение температуры иницирования существенно изменяет картину горения СТТ. Увеличение содержания ультрадисперсного порошка железа до 4 масс. % приводит к увеличению коэффициента эффективности K_{эф} до 1,375. Скорее всего процесс кондуктивного зажигания СТТ лимитируется экзотермическими реакциями в конденсированной фазе [11, 12].

Исследование процесса зажигания СТТ ГКС показало, что добавки наноразмерных порошков металла ускоряют процесс термического разложения окислителя в прогретом слое конденсированной фазы за счет высокой химической активности

и развитой удельной площади поверхности порошков. Как известно [13—15] для частиц ультрадисперсного диапазона размеров резко возрастает роль поверхности. Развитая поверхность ультрадисперсных систем в сочетании с особым, возбужденным состоянием поверхностных атомов и электронов, предопределяет высокую реакционную способность и каталитическую активность ультрадисперсных частиц. Для ультрадисперсных порошков с частицами диаметром <25...30 нм начинают ин-

Таблица 3
Table 3

Влияние стабилизатора и размера частиц на коэффициент эффективности горения СТТ, в составе наноразмерные порошки кремния, алюминия, титана, углерода (наноуголь) и перхлората калия (Si + Al + Ti + C + KClO₄)

Influence of the stabilizer and sizes of the particles on the coefficient of efficiency of burning of MSF in the composition of the nano-sized powders of silicon, aluminum, titanium, carbon (nanocoal) and potassium perchlorate (Si + Al + Ti + C + KClO₄)

Параметры Parameters	Стабилизатор Stabilizers			
	Сера Sulphur	Водород Hydrogen	Сера Sulphur	Водород Hydrogen
R _{час} , нм R _{час} , nm	10...30	10...30	30...50	30...50
τ _{зз} , с	3,6	1,2	9,2	3,8
τ _{зз} , с	3,05	3,8	3,02	3,5

Таблица 4
Table 4

Влияние температуры кондуктивного зажигания на коэффициент эффективности горения (зажигания) смесового твердого топлива, в составе наноразмерные порошки кремния, перхлората калия и серы (Si + KClO₄ + S)

Influence of the temperature of the conductive ignition on the coefficient of efficiency of burning (ignition) of the mixture of solid fuels in the composition of the nano-sized powders of silicon, potassium perchlorate and sulfur (Si + KClO₄ + S)

Параметры Parameters	Элемент Elements								
	Ta		Al		Ti		Ni		
C, масс. % C, % of mass	2		10		5		4		
T _{ин} , °K	1023	1123	1223	1123	1223	1123	1223	1123	1223
τ _{зз} , с	11	5,5	2,5	6,4	3,4	7,2	3,65	16	18
τ _{зз} , с		2,0	4,4	1,88	3,53	1,74	3,42	0,88	0,78

Эффективность влияния содержания порошка кремния на скорость горения СТТ ГКС на основе перхлората калия и бутилкаучука (базовый состав Si + Al + Ti + C + KClO₄ + бутилкаучук)

Efficiency of the influence of the content of the powder of silicon on the speed of burning of MSF HCS on the basis of potassium perchlorate and butyl rubber (basic composition of Si + Al + Ti + C + KClO₄ + butyl rubber)

Параметры Parameters	Si _{нано} (10...30 нм) Si _{нано} (10...30 nm)				Si _{микро} (2...7 мкм) Si _{микро} (2...7 μm)			
	10	20	30	40	10	20	30	40
C, масс. % C, % of mass	10	20	30	40	10	20	30	40
τ _{зз} , с	4	5,12	6,4	7,2	7,4	7,8	8	8,6
τ _{зз} , s								
K _{эф}	2,75	2,15	1,72	1,53	1,49	1,41	1,375	1,28
V _{гор} , мм/с	9,5	12,4	11,7	9,6	1,5	1,38	1,32	1,2
V _{гор} , mm/s								

тенсивно изменяться практически все основные термодинамические и физические свойства: повышается свободная энергия, снижается температура испарения, плавления, рекристаллизации на десятки и даже сотни градусов. При размере частиц ультрадисперсных порошков как металлов, так и неметаллов 10...15 нм формируется по структуре совершенно другое вещество с новыми устойчивыми термодинамическими и физическими свойствами. Не исключается влияние оксидов металлов, которые являются широко известными катализаторами процесса горения ГКС на основе перхлората и перманганата натрия, и калия, и нитрата аммония.

Исследовано влияние дисперсности порошка кремния на процесс стационарного горения на базовом составе СТТ ГКС, содержащем наноразмерные порошки алюминия (10 масс. %), титана (4 масс. %), наногля (4 масс. %), перхлората калия и бутилкаучука (12 масс. %). Содержание порошка кремния варьировалось в диапазоне 10...40 масс. %, как и перхлората калия. На каждую экспериментальную точку проводили по три опыта. Относительная погрешность измерений скорости горения СТТ ГКС при доверительной вероятности 0,95 составляла 5...7,5 %. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

При содержании наноразмерного (10...30 нм) порошка кремния в составе СТТ ГКС в количестве 10...40 масс. % отмечено увеличение скорости горения более чем в 5 раз по сравнению с СТТ ГКС с микроразмерными (2...7 мкм) порошками кремния при одинаковых условиях.

Анализ полученных результатов показал, что с введением наноразмерного порошка кремния в базовый состав СТТ максимальное значение V_{гор} наблюдается при содержании наноразмерного (10...30 нм) порошка кремния в количестве 20...30 масс. %.

Особенности горения СТТ ГКС, содержащей порошок кремния разной дисперсности, можно объяснить исходя из зависимости термодинамических и физических свойств и механизма окисления частиц [6, 11, 12, 16].



Рис. 8. Растрескивание, дробление и выгорание поверхностного слоя СТТ в составе наноразмерных (10...30 нм) порошков кремния
Fig. 8. Alligatoring, crushing and burning out of the surface layer of MSF in the composition of the nano-sized (10...30 nm) silicon powders

Если частицы кремния быстро воспламеняются и сгорают вблизи поверхности образца СТТ ГКС, то скорость горения СТТ ГКС будет возрастать. Для этого необходимо, чтобы размер частицы был достаточно мал, а температура и состав продуктов газификации СТТ ГКС были достаточно благоприятными для воспламенения и горения частиц кремния.

Увеличение скорости горения при введении в качестве компонента СТТ наноразмерных порошков кремния в состав ГКС связано с увеличением скорости химических реакций за счет увеличения температуры горения в газовой фазе. Происходит горение ГКС с ведущей стадией в газовой фазе и диффузионным механизмом горения частиц порошка кремния в зоне газофазных реакций. При введении в состав ГКС в качестве металлического горючего порошка кремния появляется тепловыделение за счет гетерогенной реакции горения на поверхности частиц. В предположении того, что гомогенная и гетерогенная реакции горения конденсированной системы и частиц кремния протекают в газофазной зоне, скорость горения металлизированной ГКС определяется составом, температурой и размером частиц порошка.

Заключение

Замена микроразмерного (≤ 43 мкм) порошка кремния на наноразмерный (10...50 нм) порошок кремния в составе СТТ ГКС приводит к снижению времени задержки зажигания в 1,5...5,5 раза. Снижение времени задержки зажигания СТТ ГКС при увеличении дисперсности порошка кремния связано с особенностями интенсивного окисления ультрадисперсных порошков кремния и структурообразования реакционного слоя СТТ ГКС.

Ультрадисперсные порошки тантала, вольфрама, алюминия, титана, кобальта, железа, меди и молибдена в количестве от 1 до 10 масс. % могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах зажигания и горения составов СТТ ГКС на основе наноразмерных порошков кремния,

алюминия, перхлоратов и перманганатов натрия, калия и бутилкаучука. Эффективность влияния добавки данных порошков металлов на процессы зажигания и горения СТТ ГКС возрастает с уменьшением их дисперсности и дисперсности порошков кремния. Увеличение скорости горения СТТ ГКС обусловлено высокой удельной площадью поверхности частиц и их химической активностью. Это приводит к появлению дополнительного тепловыделения в реакционный слой за счет экзотермического окисления частиц кремния, к увеличению скорости реакции продуктов газификации в результате общего повышения температуры в зоне горения и каталитического влияния оксидного слоя частиц кремния на термическое разложение перхлоратов и перманганатов натрия и калия.

Список литературы

1. Korting P. A., O. G., Zee F. W. M., Meulenburge J. Combustion Characteristics of Low Flame Temperature, Chlorine-free Composite Solid Propellants // Journal of Propulsion and Power. 1990. Vol. 6. N. 3. P. 250–255.
2. Ivanov Yu. F., Osmonoliev M. N., Sedoi V. S., Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Vorozhtsov A. B., Korotkikh A. G., Kuznetsov V. T. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. Vol. 28, N. 5. P. 319–333.
3. Zhao X. B., Hou L. F., Zang, X. P. Thermal Decomposition and Combustion of GAP/AN/Nitrate Ester Propellants: in "Solid propellant chemistry, combustion and motor interior ballistics" // AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics. 2000. Vol. 185. P. 413–424.
4. Brewster M. Q., Sheridan T. A., Ishihara A. Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanisms // Journal of Propulsion and Power. 1992. Vol. 8. N. 4. P. 760–769.
5. Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Долбик А. В., Басаев А. С., Сауров А. Н., Резнев А. А. Исследование процесса воспламенения некоторых микро- и наноструктурированных материалов // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 11. С. 12–16.

6. Басаев А. С., Сауров А. Н., Лабунов В. А., Ковалевский А. А., Доброго К. В., Резнев А. А. О горении микро- и наноструктурированных порошков кремния // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 12 (113). С. 22–30.

7. Коротких А. Г. Экспериментальное исследование процессов горения ультрадисперсных металлических порошков в высокоэнергетических композициях // 4-я Международная школа-семинар "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем": сб. материалов. С.-Петербург: Изд-во БалтГТУ. 2004. С. 48–52.

8. Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Савельева Л. А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // Химическая физика. 2004. Т. 23, № 9. С. 18–21.

9. Костановский А. В., Костановская М. Е. К вопросу об определении температуры плавления высокотемпературных материалов методом термограмм при нагреве лазерным излучением // ТВТ. 1998. Т. 36, № 6. С. 921–926.

10. Чеховской В. Я., Фомичев Е. Н. Стандартные образцы температур плавления корунда и молибдена. Стандартные образцы и справочные данные о теплофизических свойствах веществ. М.: ИВТАН, 1982. 35 с.

11. Gromov A. A., Pautova Yu. I., Korotkikh A. G., Lider A. M., Teipel U., Chaplina E. V., Sigfusson T. I. Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air // Powder Technology. 2011. Vol. 214. P. 229–236.

12. Бабук В. А. Свойства поверхностного слоя и закономерности горения металлизированных твердых топлив // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45, № 4. С. 156–165.

13. Озерин А. Н. Нанопорошки в "Российских нанотехнологиях" // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1–2. С. 9.

14. Ковалевский А. А., Лабунов В. А., Строгова А. С., Цыбульский В. В. Исследование особенностей образования полупроводникового дисилицида титана // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, № 9. С. 62–64.

15. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2005. Т. 78, № 9. С. 867–888.

16. Ковалевский А. А., Шевченко А. А., Строгова А. С. Особенности окисления микро- и наноструктурированных порошков кремния // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 5. С. 519–523.

A. A. Kovalevsky¹, Ph. D., Associate Professor, Leading Researcher, a_kovalevsky@mail.ru,
A. S. Strogova¹, Ph. D., Deputy Head of Department, strogova@bsuir.by, A. A. Shevchenok², Ph. D.,
Leading Researcher, D. A. Kotov¹, Ph. D., Associate Professor, S. V. Granko¹, Ph. D., Associate Professor,
¹ Belarus State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus
² Institute of Powder Metallurgy, Minsk, Belarus

Corresponding author:

Aleksandra S. Strogova, Ph. D., Leading Researcher, Belarus State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, 220013, Belarus, strogova@bsuir.by

Ignition and Combustion Processes of the Mixture of Solid Fuels with the Superdispersed Silicon Powders

Received on June 07, 2017
Accepted on August 01, 2017

The article presents the results of the analysis of the influence of the superdispersed silicon powder on the regularities of combustion of the mixture of solid fuels with perchlorate and potassium permanganate as an oxidizing agent and a group of metals as a catalyst. It also contains estimates of the influence of a particle size and silicon powder content on the steady-state burning rate of the mixture of solid fuels of the heterogeneous condensed systems (MSF HCS). Feasibility of control of the combustion efficiency and the limit conditions of the mixture ignition in a wide range are also presented.

Keywords: micro- and nanosized powders, mixture of solid fuels, ignition delay time, coefficient of efficiency, specific surface area of the superdispersed particles, ignition temperature

For citation:

Kovalevsky A. A., Strogova A. S., Shevchenok A. A., Kotov D. A., Granko S. V. Ignition and Combustion Processes of the Mixture of Solid Fuels with the Superdispersed Silicon Powders, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 40–51.

DOI: 10.17587/nmst.20.40-51

Introduction

The nano-sized particles of metals find their applications in the space industry and power engineering as the quality catalytic additives, which improve the efficiency of the combustion of fuel and suppress formation of harmful substances in the power plants [1–4]. At the same time, the manufacture and use of the nano-sized powders involves risks of their spontaneous ignition and burning, especially in the active oxidizing environments.

In its turn an increase of the power characteristics of the heterogeneous condensed systems (HCS) is connected with the use of the powders of metals, aluminum in particular, as one of the basic components, the content of which in the mixture of solid fuels (MSF) reaches 20–25 % of mass. Experience with their use, and also extensive experimental and theoretical research works of such fuels done in Russia, USA, Western Europe, Japan and China, revealed a number of their big drawbacks connected with an incomplete burning of metals, two-phase losses of the specific impulse of the engine thrust and the erosive influence on the walls of the nozzle block. Coordinated fundamental and applied research works in the field of development of the promising kinds of a mixture of solid fuels (MSF) of the heterogeneous condensed systems (HCS) on the basis of the nano-sized powders of metals can ensure occurrence and introduction of HCS with essentially new level of the power characteristics. Application of the nano-sized metal powders in combination with the nano-sized silicon and carbon powders in MSF HCS fuels leads to improvement of the power characteristics of the fuel or compositions of the explosives, due to a high temperature of combustion, lower agglomeration on the surface of burning, higher specific impulse, density of the fuel, stability of the intrachamber processes and increase of the power of the explosive compositions [1–5].

In the open press a number of works were published concerning the characteristics of ignition and burning of HCS, containing the superdispersed powders (SDP) of aluminum. An analysis of the works shows that the greatest volume of the information related to the characteristics of the stationary burning of HCS in a wide range of pressures of the gas environment was received experimentally. The questions connected with burning of the other metals, including silicon, were studied considerably less. In particular, only single publications were dedicated to the ignition questions in the systems, containing the dispersed powders of magnesium, silicon, iron and copper [5–8]. At the same time the processes of ignition and burning of MSF containing silicon are of scientific interest from the point of view of development of the theory of burning of the condensed systems, and they are also of practical importance for initiation of HCS and their components, and estimation of the fire- and explosion-proof aspects of the technologies for their manufacture.

In this connection, carrying out of complex experimental researches of the processes of ignition and burning of MSF containing the silicon powder of different dispersions and taking into account the influence of the size of the particles and content of the metal fuel in the composition of HCS, is a top-

ical problem, which will help us develop the technological principles of the use of the nano-sized powders of silicon in the composition of a new generation of HCS.

The aim of this work is the complex experimental research of ignition and burning of the mixtures of the solid fuel compositions containing powders of silicon and metals of different granulometric composition, such as aluminum, titanium, iron, nickel, copper, and also carbon (nanocoal).

Experiment technique

Research of ignition of MSF by a heated body was done in the conditions of conductive heating on a hot metal platform in the air in normal conditions within the range of 923...1223 K. The investigated sample of MSF was fastened to a rod, which moved freely in the vertical direction via the directing bar. In order to exclude the thermal influence of the rod, to which the investigated MSF was fastened, the material of the rod was selected so that its thermalphysic characteristics were close to the corresponding characteristics of MSF (asbestos-cement composition). The sample of MSF was pressed to the heated metal platform with the force of 3.0...3.5 N. The moment of ignition of MSF was recorded by occurrence of the flame. As the ignition delay τ_{33} the time interval was accepted from the moment of a contact of the sample with the heated platform up to occurrence of a visible flame. The measurement of temperature of the surface of the platform was done with the help of platinum – platinum-rhodium thermocouple with the accuracy of ± 1 K.

An additional ignition of MSF was done by means of a tungsten wire from the top of the cones of the samples. The flame temperature during burning was measured by means of the optical pyrometer from Chino Work LTD (Japan). It was also determined by the reference thermometric color thermograms of flame [9, 10] by means of Jade J530SB video thermal imager in the infra-red area of 2.5...2.7 μm in the air, in normal conditions.

The composition of the residual products of burning was estimated by means of IPDO-2 mass spectrometer.

The stationary speed of burning of MSF was determined by using the samples of the face burning with diameter of 10 and height of 30 mm, armored on the lateral surface. Measurement of the speed of burning of MSF was done by B-08 MA colorimetric bomb of constant pressure in the argon environment at the room temperature by the method of burning wires.

The process of burning was recorded by means of Motion BLITZ Cube 3-3 videocamera, which ensured filming with the frequency up to 120 thousand frames/s, stored information during 3 sec. and then made it available for analysis in a slowed down mode or by separate frames.

The typical thermograms of the process of ignition and burning of the investigated powders of silicon, received by means of processing by Altair software complex, are presented in fig. 1.

Results of the research

With account of the specific features of scaling of the powders the influence was studied of the size of the silicon pow-

ders with the powders of metals and nonmetals on the regularities of burning of the mixture of solid fuels mainly with perchlorate of sodium, potassium and sulfur as the oxidizer. Burning of the samples of the nano-sized (10...50 nm) powder of silicon and of the micro-sized powder (4...7 μm) of silicon (fig. 2) proceeded in two stages.

The first stage of burning, according to the results of the thermal image measurements, was the process of propagation of the front of burning from the top of the cone to its basis with a low intensity of luminescence (surface burning). After the first stage of burning and achievement of the temperature of melting of the micro-sized powders of silicon of 1683 K, a sharp rise of temperature was observed, accompanied by a bright luminescence, which embraced the whole of the volume of the powder (fig. 3).

At the second stage the maximal temperature was reached, after which a slow cooling of the samples (fig. 1) began. The time of heating up to the beginning of ignition of MSF from the nano-sized (10...50 nm) silicon powders in the air in normal conditions depending on an oxidizer in the composition of the powders at the temperature of a flat heater of 1073...1173 K was for the compositions of $\text{Si} + \text{KClO}_4 + \text{S} - 5$ s, for $\text{Si} + \text{KClO}_4 - 10$ s and for $\text{Si} + \text{S} - 15$ s; for MSF from a micro-sized powder of silicon of the same compositions — 15, 25 and 30 s, accordingly, at the temperature of the flat platform of 1173...1223 K. The micro-sized powders of silicon of ≥ 43 μm did not catch fire and did not support the self-propagating mechanism of burning. At the first stage of burning the maximal temperature of a micropowder with the particles with the size of ≤ 7 μm was 1300...1400 K. At the second stage in the mode of a thermal explosion the maximal temperature of the nano-sized and micro-sized powders of silicon differed by 150...200 K. For the nano-sized (30...50 nm) powders of silicon it reached 2400 K, and for the micro-sized (≤ 7 μm) powders — 2250 K. Dependences were obtained of the time of heating and ignition of MSF, containing powders of silicon and other components of the same dispersion (see fig. 1), on the set temperature of the surface on a hot metal platform in the air, in normal conditions (conductive heating). The values of the temperatures were obtained on the surface of the reactionary layer for the investigated compositions of MSF at the moment of occurrence of a visible flame, as well as the values of the constants of the chemical kinetics of burning (fig. 4).

As soon as the quantity of the supplied warmth became insufficient for a normal course of the exothermal reactions, the burning stopped.

On the basis of the experimental data it was established, that the burning process of the micro-sized (≤ 7 μm) silicon powder without additives of other metals and oxidizers was characterized by the activation energy of 729.1 kJ/mol. Introduction of the oxidizers in the composition of the silicon powders led to a decrease of the temperature dependence of the process of burning, to which the reduction of the activation energy testified $E_{\text{ак}}$ (fig. 4).

Introduction into composition of the silicon powders of such solid oxidizers as sulphur (S): for the microdispersed powders $E_{\text{ак}} = 111.7$ kJ/mol; for the nanodispersed powders $E_{\text{ак}} = 104.3$ kJ/mol; potassium perchlorate (KClO_4): for the microdispersed powders $E_{\text{ак}} = 132.8$ kJ/mol, for the nanodispersed powders $E_{\text{ак}} = 80.3$ kJ/mol, both separately, and jointly, leads to a decrease of the temperature of initiation, and, accordingly, to a reduction of the energy of activation,

which means a decrease of the temperature dependence of burning of MSF.

Calculation of the energy of activation done by equation of Vant-Hoff — Arrhenius:

$$E_{\text{ак}} = -8,3 \cdot 10^{-3} \frac{2,3 \lg \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \cdot 10^{-4}},$$

where V_1 — speed of burning at the temperature of initiation T_1 , $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$; V_2 — speed of burning at the temperature of initiation T_2 , $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$; T_2 and T_1 — final and initial temperature of initiation, K.

The experimental research of ignition was done mainly on the compositions of MSF consisting of the powders of silicon, sulphur, perchlorate and permanganate of potassium of various dispersions (from 43 micrometers up to 10...50 nm). As the metal fuel the micro-sized powders of silicon were used with the size of the particles of $R_{\text{чac}} = 2...7$ μm and the nano-sized powders with the size of the particles of 10...50 nm, the content of which varied within the range of 20...90 % of mass. Besides, such catalysts were introduced into the composition of MSF as nanocoal, powders of tantalum, tungsten, aluminum, titanium, iron, nickel, copper, and molybdenum, the average size of the particles of which was ≤ 70 nm, and also the powders of potassium perchlorate, potassium permanganate, sulfur as the oxidizers in the quantity from 10 up to 50 % of mass. The influence of an additive of the nano-sized powder of metal as the catalyst in MSF was estimated by the time of delay of ignition, i.e. the time interval between the beginning of burning of the fuel or contacting of the self-igniting components of the fuel and its ignition characterized by a rise of the temperature in the zone of reaction with appearance of a flame (τ_{33}) and coefficient of efficiency $K_{\text{эф}}$, i.e. the relation of time of delay of ignition τ_{33} of the metallized composition without an additive of the catalyst to the time of a delay of ignition $\tau_{33\text{к}}$ of MSF composition with a catalyst additive. Research was done on MSF composition containing the nano-sized powders of metals and silicon. As a metal fuel the nano-sized (10...50 nm) silicon powder was used, the quantity of which was 40 % of mass. The data concerning the influence of the nano-sized metal powders on the ignition characteristics of the base composition of MSF at the initiation temperature (ignition) of 1123 K are presented in table 1.

An analysis of the results demonstrated, that the most effective catalyst additive in MSF composition with the nano-sized silicon powder was the nano-sized tantalum powder. So, at the content of 2 % of mass of the nano-sized tantalum powder at the presence of potassium perchlorate ($\text{KClO}_4 + \text{S}$) as an oxidizer in the quantity of 58—50 % of mass in the nano-sized silicon powder as the base composition of MSF, the time of delay of ignition decreased 2.2 times. Introduction of 1 % of mass of the nano-sized powder of tungsten into MSF composition reduced the time of delay of ignition by 15 %, introduction of 5 % of mass of the nano-sized powder of tungsten — by 50 %. The catalytic activity of the nano-sized powders of metals in relation to the powders of silicon decreased in the row of $\text{Ta} > \text{W} > \text{Al} > \text{Ti} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mo}$ (see table 1, fig. 5). Introduction of 4 % of mass of the micro-sized powder of iron into the base composition of MSF of the nano-sized silicon powder reduces the time of delay of igni-

tion by 20...25 %. Thus, with a reduction of the size of the particles of the powders of metals the time of delay of ignition of MSF decreases.

The averaged values of the temperatures on the surface of the reactionary layer of the investigated MSF at the moment of occurrence of a visible flame were determined with the help of a thermal image filming at a constant coefficient of radiation of the surface of the samples of $s = 0.95$. It was established that ignition of MSF containing the superdispersed (10...50 nm) silicon and aluminum powders, occurred near the surface of the condensed phase at the temperature of ~1023 K with formation of a liquid foamed layer (fig. 6, *a*). Occurrence of a visible flame during ignition of the composition containing the micro-sized (2...7 μm) silicon and aluminum powders, occurred at the temperature of the surface of 1183 K. It was established that the time of warming up of the reactionary layer and occurrence of the flame was essentially longer (fig. 6, *b*), than that for the composition with the superdispersed powders, which allowed to lower the averaged temperature on the surface of the reactionary layer of the sample of MSF down to 1033 K.

A visible flame of MSF with the nano-sized silicon powders of 10–30 nm appeared at the averaged temperature of the surface of the reactionary layer of 923 K.

It was discovered that the powders of silicon stabilized by sulphur or hydrogen, with the size of the particles of 10...30 nm were more effective, than the powders with the size of 30...50 nm (fig. 7), and even more than the micro-sized powders. This result is obviously important for development of a quick-burning high-energy fuel (QBHEF).

It is especially important to point out the influence of the additives of the superdispersed powders of molybdenum and calcium hydride on the process of burning of MSF. An analysis demonstrated that the additive of the superdispersed powders of molybdenum and calcium hydride at 1073 K in the composition containing the nano-sized powder of silicon, increased the delay time 1.1–1.2 times. The results of the thermal image filming demonstrated that the averaged temperature of the surface of the reactionary layer of MSF at the moment of occurrence of a visible flame decreased by 113 K during introduction into the base composition of 1 % of the powder of molybdenum and by 193 K in case of introduction of the calcium hydride. The efficiency of the influence of all the investigated powders on the delay of ignition of MSF grew with an increase of the size of the particles (table 2). Reduction of the average size of the particles of an oxidizer leads to an increase of the speed of burning. Typical, that the burning temperature raises simultaneously, approaching its theoretical value. This means, that with a reduction of the size of a particle of an oxidizer the completeness of allocation of warmth [5] increases. Introduction of the superdispersed powders of metals into the compositions based on the considered oxidizers leads to a substantial growth of their speed of burning and, as a consequence, to a decrease of losses caused by the silicon agglomeration on the burning surface.

The highest efficiency of burning was observed for the powders of silicon stabilized by hydrogen (table 3).

The mechanism of influence of the scaling of the powders on the process of ignition of MSF is determined by a possibility of an intensive oxidation of the particles of a powder on the surface of the reactionary layer or in the immediate proximity to it. If the process of oxidation of the powder particles occurs in the heated layer, then an abnormal mode of ignition

is possible, accompanied by a sharp sound effect, alligatoring of the surface layer, its crushing and burning out (fig. 8).

The values of the effectiveness of the coefficients of burning testify to the degree of the influence of the additive of the superdispersed powders of metal in the composition of MSF (tables 1–3). An analysis of the results demonstrated that with an increase of the temperature of the surface of the metal platform, the efficiency of the additive of the nano-sized powders of metals, as catalysts, increased, except for the superdispersed powder of nickel (table 4). It was established, that at the temperature of initiation of 1023 K the time of delay of ignition in case of the additive of 4 % of mass of aluminum was 12 s, for 5 % of mass of the titanium — 12.5 s and for 4 % of mass of nickel — 14 s. An increase of the temperature of initiation essentially changed the picture of burning of MSF. Increase of the content of the superdispersed powder of iron up to 4 % of mass led to an increase of the coefficient of efficiency K_{ef} up to 1.375. Most probably, the process of the conductive ignition of MSF was limited by the exothermal reactions in the condensed phase [11, 12].

Research of ignition of MSF HCS demonstrated that the additives of the nano-sized metal powders accelerated the process of the thermal decomposition of the oxidizer in the heated layer of the condensed phase due to a high chemical activity and the developed specific area of the surface of the powders. As is known [13–15], for the particles of the superdispersed range of the sizes the role of the surface increases sharply. The developed surface of the superdispersed systems in combination with a special, excited state of the surface atoms and electrons predetermines a high reactionary ability and catalytic activity of the superdispersed particles. For the superdispersed powders with the particles with diameter of <25...30 nm practically all the basic thermodynamic and physical properties start to change intensively: the free energy raises, the temperature of evaporation, fusion and recrystallization decreases by tens and even hundreds of degrees. At the size of the superdispersed powders, of both metals and nonmetals, of 10...15 nm another substance by its structure is formed with absolutely new steady thermodynamic and physical properties. The influence of the metals' oxides, which are widely known as catalysts of the process of burning of HCS on the basis of perchlorate and permanganate of sodium and potassium and ammonium nitrate, is not excluded.

The influence was investigated of the dispersion of the powder of silicon on the process of the stationary burning on the base composition of MSF HCS containing the nano-sized powders of aluminum (10 % of mass), titanium (4 % of mass), nanocoal (4 % of mass), potassium perchlorate and butyl rubber (12 % of mass). The content of the powder of silicon, as well as that of potassium perchlorate, varied within the range of 10...40 % of mass. Three experiments were made on each experimental point. A relative error of measurements of the speed of burning of MSF HCS at the confidence probability of 0.95 was 5...7.5 %. The results of the experiments are presented in table 5.

At the content of the nano-sized (10...30 nm) silicon powder in the composition of MSF HCS in the quantity of 10–40 % of mass, a more than 5 times increase was observed in the speed of burning in comparison with MSF HCS with the micro-sized (2...7 μm) silicon powders in the identical conditions.

An analysis of the results demonstrated that with introduction of the nano-sized silicon powder into the base com-

position of MSF, the maximal value of V_{top} was observed at the content of the nano-sized (10...30 nm) powder of silicon in the quantity of 20...30 % of mass.

The specific features of burning of MSF HCS containing the powder of silicon of different dispersions can be explained proceeding from the dependence of the thermodynamic and physical properties and the mechanism of oxidation of the particles [6, 11, 12, 16].

If the silicon particles are quickly ignited and burn down near to the surface of the sample of MSF HCS, then the speed of burning of MSF HCS will increase. For this purpose it is necessary, that the size of a particle should be small enough, while the temperature and the composition of the products of gasification of MSF HCS should be favorable enough for ignition and burning of the particles of silicon.

The increase of the speed of burning during introduction of the nano-sized silicon powders as a MSF component in the composition of HCS is connected with the increase of the speed of chemical reactions due to a higher temperature of burning in the gas phase. Burning of HCS proceeds with the leading stage in the gas phase and the diffusion mechanism of burning of the particles of the silicon powder in the zone of the gas phase reactions. During introduction of the silicon powder as a metal combustible into the composition of HCS a thermal emission appears due to the heterogeneous reaction of burning on the surfaces of the particles. In the assumption that the homogeneous and heterogeneous reactions of burning of the condensed system and silicon particles proceed in the gas phase zone, the speed of burning of the metalized HCS is determined by the composition, the temperature and the size of the particles of the powder.

Conclusion

Replacement of the micro-sized ($\leq 43 \mu\text{m}$) silicon powder with the nano-sized (10...50 nm) powder in the composition of MSF HCS leads to a 1.5...5.5 times reduction of the time of delay of ignition. The decrease of the time of delay of MSF HCS during an increase of dispersion of the silicon powder is connected with the specific features of the intensive oxidation of the superdispersed powders of silicon and structurization of the reactionary layer of MSF HCS.

The superdispersed powders of tantalum, tungsten, aluminum, titanium, cobalt, iron, copper and molybdenum in the quantities from 1 up to 10 % of mass can be used as catalysts in the processes of ignition and burning of the compositions of MSF HCS on the basis of the nano-sized powders of silicon, aluminum, perchlorates and permanganates of sodium, potassium and butyl rubber. The efficiency of the influence of the additive of the given powders of metals on the processes of ignition and burning of MSF HCS increases with a decrease of their dispersion and the dispersion of the silicon powders. The increase of the speed of burning of MSF HCS is due to a high specific area of the surface of the particles and their chemical activity. This leads to occurrence of an additional thermal emission in the reactionary layer due to the exothermal oxidation of the particles of silicon, to an increase of the speed of reaction of the products of gasification as a result of the total rise in temperature in the zone of burning and catalytic influence of the oxide layer of the particles of silicon on the thermal decomposition of the perchlorates and permanganates of sodium and potassium.

References

1. **Korting P. A., Zee F. W. M., Meulenburge J.** Combustion Characteristics of Low Flame Temperature, Chlorine-free Composite Solid Propellants, *Journal of Propulsion and Power*, 1990, vol. 6, no. 3, pp. 250—255.
2. **Ivanov Yu. F., Osmonoliev M. N., Sedoi V. S., Arkhipov V. A., Bondarchuk S. S., Vorozhtsov A. B., Korotkikh A. G., Kuznetsov V. T.** Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, vol. 28, no. 5, pp. 319—333.
3. **Zhao X. B., Hou L. F., Zang, X. P.** Thermal Decomposition and Combustion of GAP/AN/Nitrate Ester Propellants: in "Solid propellant chemistry, combustion and motor interior ballistics", *AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics*, 2000, vol. 185, pp. 413—424.
4. **Brewster M. Q., Sheridan T. A., Ishihara A.** Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanisms, *Journal of Propulsion and Power*, 1992, vol. 8, no. 4, pp. 760—769.
5. **Labunov V. A., Kovalevskij A. A., Dolbik A. V., Basaev A. S., Saurov A. N., Reznev A. A.** Issledovanie processa vosplamnenija nekotoryh mikro- i nanostrukturirovannyh materialov, *Nano- i mikrosistemnaja tekhnika*, 2007, no. 11, pp. 12—16 (in Russian).
6. **Basaev A. S., Saurov A. N., Labunov V. A., Kovalevskij A. A., Dobrego K. V., Reznev A. A.** O gorenii mikro- i nanostrukturirovannyh poroshkov kremnija, *Nano- i mikrosistemnaja tekhnika*, 2009, no. 12 (113), pp. 22—30 (in Russian).
7. **Korotkikh A. G.** Eksperimental'noe issledovanie processov gorenija ul'tradispersnyh metallicheskih poroshkov v vysokoenenergeticheskih kompozicijah, *4-ja Mezhdunarodnaja shkola-seminar "Vnutrikamernye processy, gorenje i gazovaja dinamika dispersnyh sistem": sb. materialov*, S-Peterburg, Izd-vo BaltGTU. 2004, pp. 48—52 (in Russian).
8. **Arhipov V. A., Korotkikh A. G., Kuznecov V. T., Savel'eva L. A.** Vlijanie dispersnosti dobavok metallov na skorost' gorenija smesevyh kompozicij, *Himicheskaja fizika*, 2004, vol. 23, no. 9, pp. 18—21 (in Russian).
9. **Kostanovskij A. V., Kostanovskaja M. E.** K voprosu ob opredelenii temperatury plavlenija vysokotemperaturnyh materialov metodom termogramm pri nagreve lazernym izlucheniem, *TVT*, 1998, vol. 36, no. 6, pp. 921—92 (in Russian).
10. **Chehovskoj V. Ja., Fomichev E. N.** *Standartnye obrazcy temperatur plavlenija korunda i molibdena. Standartnye obrazcy i spravocnyye dannye o teplofizicheskix svojstvah veshhestv*. Moscow, IVTAN, 1982, 35 p. (in Russian).
11. **Gromov A. A., Pautova Yu. I., Korotkikh A. G., Lider A. M., Teipel U., Chaplina E. V., Sigfusson T. I.** Interaction of powdery Al, Zr and Ti with atmospheric nitrogen and subsequent nitride formation under the metal powder combustion in air, *Powder Technology*, 2011, vol. 214, pp. 229—236.
12. **Babuk V. A.** Svojstva poverhnostnogo sloja i zakonomenosti gorenija metallizirovannyh tverdyh topliv, *Fizika gorenija i vzryva*, 2009, vol. 45, no. 4, pp. 156—165 (in Russian).
13. **Ozerin A. N.** Nanoporoshki v "Rossijskix nanotehnologijah", *Rossijskie nanotehnologii*, 2009, vol. 4, no. 1—2, pp. 9. (in Russian).
14. **Kovalevskij A. A., Labunov V. A., Strogova A. S., Cybul'skij V. V.** Issledovanie osobennostej obrazovaniya poluprovodnikovogo disilicida titana, *Zhurnal tehnichekoj fiziki*, 2016, vol. 86, no. 9, pp. 62—64 (in Russian).
15. **Tret'jakov Ju. D., Gudilin E. A.** Osnovnye napravlenija fundamental'nyh i orientirovannyh issledovanij v oblasti nanomaterialov, *Uspehi himii*, 2005, vol. 78, no. 9, pp. 867—888 (in Russian).
16. **Kovalevskij A. A., Shevchjonok A. A., Strogova A. S.** Osobennosti oksigenija mikro- i nanostrukturirovannyh poroshkov kremnija, *Neorganicheskie materialy*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 519—523 (in Russian).

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ Micro- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 621.362

DOI: 10.17587/nmst.20.52-58

Г. А. Мустафаев, д-р техн. наук, проф., Д. Г. Мустафаева, канд. техн. наук, доц., dzhamilya79@yandex.ru, М. Г. Мустафаев, канд. техн. наук, ассистент, ФГБОУ ВО "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)", г. Владикавказ

СНИЖЕНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ И ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поступила в редакцию 05.07.2017

Рассмотрены требования и подходы, обеспечивающие соответствие параметров интегральных элементов, и принятие мер по снижению дефектов структуры в технологии изготовления изделий. Показано, что в технологическом процессе производства интегральных элементов обеспечение качества и соответствие параметров изделий требуемым осуществляется путем контролирования, регулирования процессов и принятием организационно-технических мероприятий. Проведен анализ причин возникновения различных видов дефектов и меры по их снижению. Приведены составляющие обеспечения качества и надежности интегральных элементов в производственном процессе.

Ключевые слова: дефект, поверхность, структура, параметр, способ, контроль, процесс, подложка, надежность, качество, конструкция, технология

Введение

Для предприятий приборостроения характерны сложность, большое число физических и химических операций в технологическом процессе изготовления интегральных элементов (ИЭ), большая чувствительность к отклонениям в проведении технологических процессов [1, 2]. Соответствие параметров при изготовлении ИЭ определяется точностью выполнения и технологическими режимами проведения операций.

В ходе изготовления ИЭ производственному процессу предъявляются высокие требования к точности технологических процессов и условиям их выполнения. Большое разнообразие применяемых методов и приемов обработки приводит к необходимости решения задач повышения надежности интегральных элементов. Решение основывается на взаимосвязи между параметрами изделий, особенностями технологии их изготовления и характеристиками технологического оборудования, с помощью которого реализуется эта технология.

При производстве изделий радиоэлектронного приборостроения технологические режимы осуществляются при широком диапазоне влияющих факторов. Столь широкие диапазоны вызваны необходимостью проведения с исходными матери-

лами различных физико-химических процессов, а также необходимостью обеспечения требуемых характеристик изделий.

Снижение числа дефектов структуры в технологическом процессе производства интегральных элементов

Анализ технологического процесса производства интегральных элементов показывает, что имеет место несколько видов дефектов, которые влияют на качество изделий, но преобладающим видом является дефект металлизации. Основными механизмами при дефекте металлизации являются процессы химической и электрохимической коррозии или электродиффузии, которые возникают вследствие загрязнений поверхности кристалла и наличия влаги. Возникновение диффузионных дефектов металлизации и их характер зависят от используемых материалов и структуры контакта. Причинами дефектов металлизации являются выгорание металлизированных дорожек в местах повышенной плотности тока, а также короткие замыкания через отверстия в оксиде или замыкание близлежащих дорожек.

Воздействие повышенной температуры приводит к возникновению механических напряжений вследствие различия температурных коэффициен-

тов расширения применяемых материалов в технологии производства ИЭ. Имеют место также отказы в соединениях и контактах при изготовлении ИЭ. К возможным источникам отказов можно отнести диффузию неконтролируемых примесей в материалах, химическую реакцию на границах раздела, дефекты исходного монокристалла и нарушения в технологии ИЭ.

Наибольшее влияние на качество и надежность ИЭ в технологии изготовления оказывают дефекты в исходном материале и операции, проходящие при высокой температуре [3, 4].

Процессы и явления, протекающие при изготовлении ИЭ и их эксплуатации в составе аппаратуры, могут привести к изменениям свойств материала поверхности и в объеме материала, которые вызывают утечки, замыкания, ухудшение свойств, что значительно снижает надежность ИЭ и увеличивает вероятность отказов. В целях снижения отказов применяют конструктивно-технологические методы повышения надежности интегральных элементов [5].

Состояние поверхности полупроводниковых подложек оказывает существенное влияние на электрические параметры ИЭ [6, 7] и на правильность их функционирования.

При изготовлении ИЭ предъявляют жесткие требования к качеству полупроводниковых подложек по геометрическим параметрам и качеству поверхности. Выбор геометрических параметров подложек зависит от сложности технологического процесса и применяемого технологического оборудования, требований механической прочности, жесткости и термомеханической стойкости.

С уменьшением размеров ИЭ ужесточаются требования к качеству поверхности и к числу дефектов на поверхности подложки, которые определяются качеством исходного материала, подготовкой поверхности и эффективностью очистки, влияющих на технологические характеристики подложек.

Для повышения чистоты поверхности подложек в технологии изготовления ИЭ применяют способы, удовлетворяющие требованиям инертности по отношению к обрабатываемому материалу, минимальной токсичности, высокой степени чистоты применяемых химреактивов, газов и воды, а также различные способы интенсификации (нагрев, кипячение и т.д.), последовательность использования очищающих и очередность применения технологических растворов.

Обеспечение качества и надежности интегральных элементов в производственном процессе

При производстве изделий технологические режимы осуществляются в широком диапазоне температур и при различных давлениях. Столь широкие диапазоны вызваны необходимостью проведе-

ния с исходными материалами различных физико-химических процессов, а также необходимостью обеспечения требуемых характеристик изделий [8, 9].

Повышенные требования к качеству и надежности современной аппаратуры приборостроения различного назначения вызывают необходимость обеспечения качества изделий с начала разработки — выбора исходных материалов, структуры, конструкции, принципов построения и проведения технологического процесса. Работы по обеспечению качества проводят на всех стадиях изготовления изделий, включая контроль, испытания и анализ результатов эксплуатации в составе аппаратуры.

Конструкции изделий и применение групповых методов обработки (особенно при производстве интегральных элементов) определяют особый подход к обеспечению качества при проектировании процессов их изготовления: неразрывность конструкции изделий и технологического процесса их изготовления; взаимная корреляция параметров изделий; взаимосвязь технологических потерь с возможными отказами при эксплуатации [10].

Обеспечение качества изделий в технологическом процессе можно достичь путем анализа конструктивно-технологических особенностей изделий с учетом:

- определения допусков на параметры физической структуры и на геометрические размеры элементов;
- оптимизации их размеров по показателям эффективности технологического процесса;
- оптимизации параметров режимов технологических операций и технологического процесса;
- определения влияния на их параметры эксплуатационных факторов;
- определения возможности управления технологическими операциями.

Качество и надежность изделий обеспечивается выбором отработанной конструкции и организацией технологического процесса. Организация технологического процесса производства изделий — это последовательность технологических и контрольных операций над исходной входной структурой, приводящая к созданию требуемой выходной структуры изделий, имеющей эксплуатационные характеристики, лежащие в заданных диапазонах. В процессе обработки структуры на параметры каждой технологической операции, а также на входные и выходные параметры структуры накладываются технологические ограничения или допуски, определяющие вероятность попадания характеристик изделий в заданные диапазоны. Допуски на входные и выходные параметры структуры до и после каждой технологической операции определяются на контрольных операциях.

Реализация принципа соответствия фактических параметров изделий требуемым и их качество

достигается путем установления допусков на основные параметры в процессе изготовления кристаллов и материалов, реагентов, энергоносителей, технологических сред и помещений. Отсутствие технологических допусков на определенную группу параметров делает процесс производства изделий неконтролируемым и зависимым от субъективных причин — опыта и добросовестности технологов и операторов, и случайных причин — источников сырья и других факторов.

Основные операции процессов изготовления изделий осуществляются на основе групповой технологии, когда одновременно обрабатываются элементы на пластине, на нескольких пластинах, объединенных в партию, или на пластинах нескольких партий. Для групповых операций обобщающим показателем качества их проведения является распределение значений электрических параметров или оценки по внешнему виду у всех одновременно обрабатываемых элементов на пластинах в партии. Изменения в состоянии операции будут отражаться на свойствах этого распределения, на значениях его числовых характеристик, таких как математическое ожидание и среднее квадратическое отклонение или рассеяние.

Параметры — математическое ожидание и рассеяние — у разных партий могут различаться, отражая изменения качества проведения исследуемой операции. Этими же параметрами можно охарактеризовать и прохождение партий после отдельных операций, выполняемых индивидуально для каждого изделия. Технологический процесс позволяет изготавливать партии изделий, характеристики которых подчиняются распределению, определяемому значениями математического ожидания и рассеяния.

Пространство приемлемого качества представляет собой диапазон распределения, лежащий в рамках выборки, используемой для оценки надежности. Ширина и положение кривой распределения оцениваются следующими величинами: положением среднего значения распределения; математическим ожиданием; характеристикой отклонения распределения от математического ожидания.

Связь характеристик распределения с характеристиками процессов производства устанавливается с помощью коэффициента возможностей производства, который связан с индексом воспроизводимости процесса. Значение индекса воспроизводимости процесса характеризует отношение допуска (рассеяния), установленного в технологическом процессе, к диапазону, в который при нормальном распределении укладываются все значения величин. Индекс воспроизводимости процесса связывает вариации характеристик изделий и технологических процессов. Коэффициент возможностей производства учитывает точность настройки и стабильность процесса. Обеспечение данных пара-

метров в технологическом процессе позволяет изготовить изделия требуемого качества.

Для процессов, в которых математическое ожидание значения контролируемой величины смещено относительно середины поля допуска, и при среднем их значении равной установленной, максимальное значение коэффициента возможностей равно значению индекса воспроизводимости процесса. В случае, когда выбранный по условиям допуск будет больше, соответственно будет увеличиваться и коэффициент возможностей производства.

В технологическом процессе стремятся достичь оптимального уровня выхода годных изделий. Определение оптимального уровня позволяет наметить пути дальнейшего совершенствования технологии производства изделий. С оптимальным уровнем выхода годных изделий необходимо определить также и достижимый уровень выхода годных изделий при существующих технологических методах и условиях. Достижимый уровень указывает на возможный резерв повышения выхода годных изделий без разработки новых технических и экономических решений, т.е. наиболее экономичным способом.

Для обеспечения качества ИЭ проводится производственный контроль при настройке технологического процесса и при вводе в эксплуатацию новых единиц технологического оборудования. Производственный контроль обеспечивает своевременную отбраковку изделий на различных стадиях изготовления и требуемое качество изделий путем выявления явных дефектов и снижающих надежность изделий. Пооперационный производственный контроль дает оценку качества выполнения определенных операций при изготовлении структуры ИЭ, технологических режимов и сред, используемых на данной операции, что обеспечивает принятие соответствующих мер для коррекции параметров технологического процесса.

При производстве ИЭ обеспечение качества и соответствие параметров изделий требуемым осуществляется путем контролирования, регулирования процессов и принятием мер по снижению дефектов структуры.

Для повышения качества, надежности и выхода годных ИЭ используют также организационно-технические мероприятия: обеспечение электровакуумной гигиены; обработка пластин при минимальном межоперационном хранении; систематический технологический контроль качества; систематическое повышение уровня подготовки и переподготовки кадров.

Составляющими обеспечения надежности ИЭ являются четкое выполнение технологических операций, соблюдение операционных режимов, требований конструкторско-технологической документации, моделирование и прогнозирование надежности с учетом реальных условий эксплуатации ИЭ.

Заклучение

В технологии производства ИЭ обеспечение качества и соответствие параметров изделий реализуется путем контролирования, регулирования процессов и принятия мер по снижению дефектов структуры.

Реализация технологических подходов и организационно-технических мероприятий обеспечивает формирование высококачественных приборных структур, соответствие параметров интегральных элементов и принятие мер по снижению дефектов структуры в технологии изготовления изделий, качество и надежность интегральных элементов как в технологическом процессе их производства, так и в процессе эксплуатации их в составе аппаратуры.

Список литературы

1. **Козырь И. Я., Горбунов Ю. И.** Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн.: Кн. 1. Общая технология / И. Я. Козырь, и др. М.: Высшая школа, 1989. 233 с.
2. **Парфенов О. Д.** Технология микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 320 с.

3. **Мустафаев М. Г.** Системный подход к обеспечению качества изделий // Автоматизация и современные технологии. 2007. № 1. С. 43–45.

4. **Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г.** Оптимизация технологии производства микроэлектронных приборных структур // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, 2015. Т. 15, № 4. С. 197–200.

5. **Мустафаев М. Г.** Влияние конструктивно-технологических факторов на характеристики надежности приборных структур // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т. 10, № 4. С. 254–256.

6. **Курносав А. И., Юдин В. В.** Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 368 с.

7. **Пичугин И. Г., Таиров Ю. М.** Технология полупроводниковых приборов. М.: Высшая школа, 1984. 288 с.

8. **Мустафаев Г. А., Мустафаев М. Г.** Обеспечение качества и надежности пленочных приборных структур // Приборы. 2010. № 10. С. 49–53.

9. **Мустафаев Г. А., Мустафаев М. Г.** Методологические подходы повышения надежности и качества изделий радиоэлектроники // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2013. Т. 13, № 4. С. 42–44.

10. **Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г.** Прогнозирование надежности пленочных преобразователей по изменению параметра — критерия годности // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 2. С. 120–124.

G. A. Mustafaev, D. Sc., Professor, **D. G. Mustafaeva**, Ph. D., Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru, **M. G. Mustafaev**, Ph. D., Assistant
North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

Corresponding author:

Dzhamilya G. Mustafaeva, Associate Professor, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, dzhamilya79@yandex.ru

Reduction of the Structural Defects and Improvement of Reliability of the Integral Elements

Received on May 05, 2017
Accepted on June 08, 2017

The article presents the requirements and approaches ensuring compliance of the parameters of the integral elements, and the measures taken to reduce the structural defects in the technology for manufacturing of products. It demonstrates that in the technological process of production of the integral elements, the necessary quality and conformity of the products' parameters to the required standards are ensured by the control and regulation processes and due to the organizational and technical measures. An analysis was done of the causes of various types of defects and measures were taken to reduce them. The constituents ensuring the quality and reliability of the integral elements of the manufacturing process are presented.

Keywords: defect, surface, structure, parameter, method, control, process, substrate, reliability, quality, construction, technology

For citation:

Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G. Reducing Defects of Structure and Increasing the Reliability of Integral Elements, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 52–58.

DOI: 10.17587/nmst.20.52-58

Introduction

The instrument making enterprises are characterized by complexity, big number of the physical and chemical operations in the technological process of manufacturing of the integral elements (IE), and high sensitivity to deviations in carrying out of the technological processes [1, 2]. The conformity of the parameters during manufacturing of IE is defined by the accuracy of performance and the technological modes of the operations.

The process of manufacture of IE presents high demands to the accuracy of the technological processes and the conditions of compliance to them. A big variety of the applied methods and processing methods lead to a necessity for solving of the problems of a higher reliability of the integral elements. The solution is based on the interconnection between the parameters of the products, specific features of the technologies for their manufacturing and characteristics of the technological equipment, by means of which this technology is realized.

In the manufacture of the products of the radio-electronic instrument making the technological modes are implemented at a wide range of the influencing factors. Such wide ranges are due to the necessity of carrying out of various physical and chemical processes with the initial materials, and also the necessity to ensure the demanded characteristics of the products.

Decrease of the number of the structural defects in the technological process for manufacture of the integral elements

An analysis of the technological process for manufacture of the integral elements shows that there are several kinds of defects, which influence the quality of products, but the prevailing kind is the defect of metallization. The major mechanisms causing the defect of metallization are the processes of the chemical and electrochemical corrosion or electrodiffusion, which appear due to pollution of the surface of a crystal and presence of moisture. Appearance of the diffusion defects of metallization and their character depend on the applied materials and the contact structure. The causes for the defects of metallization are burning out of the metallized paths in the places of higher current density and, also, short circuits through the apertures in the oxide or short circuits of the nearby paths.

Influence of a higher temperature leads to occurrence of the mechanical stresses owing to the differences in the temperature coefficients of expansion of the materials applied in IE technologies. Failures in connections and contacts also take place in manufacturing of IE. Among the possible sources of failures are diffusion of the uncontrollable impurities in the materials, chemical reaction on the section borders, defects of the initial monocrystal and violations of IE technologies.

The greatest influence on the quality and reliability of IE in the manufacturing technologies is rendered by the defects in the initial materials and the operations done at high temperatures [3, 4].

The processes and phenomena proceeding during manufacturing of IE and their operation as parts of equipment, can lead to changes of the properties of the material of the surfaces and in the volume of the material, causing leaks, short circuits, and deterioration of the properties, which reduces considerably the reliability of IE and increases the probability of failures. In order to decrease the number of failures, the design-technological methods for improvement of the reliability of the integral elements are applied [5].

The state of the surface of the semi-conductor substrates has an essential impact on the electric parameters of IE [6, 7] and on the correctness of their functioning.

Manufacturing of IE presents rigid demands to the quality of the semiconductor substrates by the geometrical parameters and to the quality of the surface. The choice of the geometrical parameters of the substrates depends on the complexity of the technological process and of the applied technological equipment, on the requirements to the mechanical durability, rigidity, and the thermo-mechanical resistance.

The smaller are the dimensions of IE, the tougher are the requirements to the quality of the surface and to the number of the defects on the surface of the substrates, which are determined by the quality of the initial material, preparation of the surface and the efficiency of cleaning, influencing the technical characteristics of the substrates.

In order to increase the cleanliness of the surface of the substrates in the manufacturing technologies of IE, the methods are applied, which meet the requirements of inertness in rela-

tion to the processed material, the minimal toxicity, high degree of cleanliness of the applied chemicals, gases and water, and also various ways of intensification (heating, boiling, etc.), and the sequence of use of the cleaning and technological solutions.

Guaranteeing of the quality and reliability of the integral elements in the production process

During manufacture of the products the technological modes are carried out within a wide range of temperatures and at various pressures. Such wide ranges are explained by the necessity of carrying out of various physical and chemical processes with the initial materials, and also by the necessity of guaranteeing of the demanded characteristics of the products [8, 9].

The increased requirements to the quality and reliability of the modern equipment of various purpose instrument making dictate the necessity for high quality of the products from the beginning of their development — selection of the initial materials, structure, design, principles of designing and carrying out of the technological process. The works aimed to ensure quality are done at all the stages of manufacturing of the products, including control, tests and analysis of the results of their operation as a part of equipment.

Designs of the products and application of the group methods for processing (especially in manufacture of the integral elements) determine a special approach to guaranteeing of the quality during designing of the processes for their manufacturing: indissolubility of the designs of the products and the technological processes for their manufacturing; mutual correlation of the products' parameters; interrelation of the technological losses with possible failures during operation [10].

The quality of the products in the technological processes can be ensured by an analysis of the design-technological features of the products with account of:

- determination of tolerances for parameters of the physical structure and for the geometrical sizes of the elements;
- optimization of their sizes by the efficiency indicators of the technological process;
- optimization of the parameters of the modes of the technological operations and technological processes;
- determination of the influence of the operational factors on their parameters;
- determination of a possibility of control over the technological operations.

The quality and reliability of the products are ensured by selection of a proven design and organization of the technological process. The organization of the technological process for manufacture of the products is a sequence of the technological and control operations over the initial input structure, leading to creation of the demanded output structure of the products possessing the operational characteristics within the set ranges. In the course of the structure processing, the technological restrictions or the admissions defining a probability of compliance of the characteristics of the products with the set ranges are imposed on the parameters of each technological operation and also on the input and output parameters of the structure. Admissions on the input and output parameters of the structure before each technological operation are determined during the control operations.

Realization of the principle of conformity of the actual parameters of the products to the demanded ones and their quality are achieved by introduction of admissions on the key parameters in the course of manufacturing of the crystals and materials, reagents, energy carriers, technological environ-

ments and premises. Absence of the technological admissions on a certain group of parameters makes a process of manufacture of the products uncontrollable and dependent on the subjective causes — experience and conscientiousness of the technologists and operators, and accidental causes — sources of the raw materials and other factors.

The basic operations of the processes of manufacturing of the products are carried out on the basis of a group technology, when the elements on a plate are processed simultaneously, on several plates integrated in a batch, or on plates of several batches. For the group operations a generalizing indicator of the quality of their implementation is the distribution of the values of the electric parameters or estimation by appearance of all the simultaneously processed elements on the plates in a batch. Changes in a state of operation will tell on the properties of this distribution, on the values of its numerical characteristics, such as mathematical expectation and root mean square deviation or scattering.

The parameters — the mathematical expectation and scattering — can differ for different batches, reflecting the changes in the quality of carrying out of the investigated operation. The same parameters can also characterize the passage of batches after the separate operations, carried out individually for each product. The technological process allows us to make batches of products, the characteristics of which comply with the distribution determined by the values of the mathematical expectation and scattering.

The space of the acceptable quality is the range of the distribution within the limits of the selection, used for estimation of reliability. The width and position of the curve of the distribution are estimated by the following values: position of the average value of distribution, mathematical expectation, and characteristic of the deviation of the distribution from the mathematical expectation.

A connection of the characteristics of the distribution with the characteristics of the manufacturing processes is established by means of the coefficient of the production opportunities, which is connected with the index of reproducibility of the process. The value of the index of reproducibility of the process characterizes the relation of the value of tolerance (value of scattering), established in the technological process, to the range, to which all the values fit in case of a normal distribution. The index of reproducibility of the process connects the variations of the characteristics of the products and the technological processes. The coefficient of the manufacturing opportunities takes into account the accuracy of adjustment and the stability of the process. Compliance with the given parameters in the technological process allows us to make products of the demanded quality.

For the processes, in which the mathematical expectation of the controllable value is displaced in relation to the middle of the tolerance zone, and at their average value equal to the set one, the maximal value of the coefficient of opportunities is equal to the value of the index of reproducibility of the process. In case, when the tolerance, selected by the conditions, is more, the coefficient of the manufacturing opportunities will increase accordingly.

In the technological process the aim is to achieve the optimal level of the output of the accepted articles. Determination of the optimal level allows us to plan the ways for the further perfection of the production technology. Besides the optimal level of the output of the accepted articles it is also necessary to determine the achievable level of the accepted articles at the ex-

isting technologies and conditions. The achievable level points to a possible reserve allowing us to increase the output of the accepted articles without development of new technological and economic solutions, i.e. in the most economic way.

In order to ensure quality of IE, an industrial inspection is done during adjustment of the technological process and during commissioning of new units of the technological equipment. The industrial inspection ensures a timely scrapping of the products at various stages of manufacturing and the demanded quality of the products by identification of the obvious defects, which reduce the products' reliability. The functional industrial inspection ensures estimation of the quality of implementation of certain operations during manufacturing of IE structure, technological modes and environments used in a given operation, which guarantees taking of the corresponding measures for correction of the parameters of the technological process.

During manufacture of IE the necessary quality and conformity of the parameters of the products to the demanded standards is carried out by control and regulation of the processes, and actions for decreasing of the number of the structural defects.

For improvement of the quality, reliability and output of the accepted IE, the following organizational-technical actions are also used: electrovacuum hygiene; processing of the plates at the minimal interoperational storage; regular technological quality control; regular improvement of the level of training and retraining of personnel.

The constituents ensuring reliability of IE are accurate realization of the technological operations, compliance to the operational modes, requirements to the design-technological documentation, modeling and forecasting of reliability taking into account the real conditions of operation of IE.

Conclusion

In the technology for production of IE the quality and conformity of the products' parameters to the demanded standards are ensured by the control and regulation of the processes, and by the measures for decreasing of the number of the structural defects.

Realization of the technological approaches and of the organizational-technical actions ensures formation of high-quality instrument structures, conformity of the parameters of the integral elements, and taking of measures for decreasing of the number of the structural defects in the technologies for manufacturing of the products, and it also ensures the quality and reliability of the integral elements, both in the technological process of their manufacture, and in the process of their operation as a part of the equipment.

References

1. **Kozyr' I. Ja., Gorbunov Ju. I.** et al. *Tehnologija poluprovodnikovyh priborov i izdelij mikroelektroniki*. V 10 kn.: Kn. 1. Obshhaja tehnologija. Moscow, Vysshaja shkola, 1989, 233 p. (in Russian).
2. **Parfenov O. D.** *Tehnologija mikroshem*. Moscow, Vysshaja shkola, 1986. 320 p. (in Russian).
3. **Mustafaev M. G.** Sistemnyj podhod k obespecheniju kachestva izdelij, *Avtomatizacija i sovremennye tehnologii*, 2007, no. 1, pp. 43-45 (in Russian).
4. **Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G.** Optimizacija tehnologii proizvodstva mikroelektronnyh pribornyh struktur, *Fundamental'nye problemy radioelektronogo priborostroenija*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 197-200 (in Russian).
5. **Mustafaev M. G.** Vlijanie konstruktivno-tehnologicheskikh faktorov na harakteristiki nadezhnosti pribornyh struktur, *Fundamental'nye problemy radioelektronogo priborostroenija*, 2010, vol. 10, no. 4, pp. 254-256 (in Russian).

6. Kurnosov A. I., Judin V. V. *Tehnologija proizvodstva poluprovodnikovyh priborov i integral'nyh mikroshem*. Moscow, Vysshaja shkola, 1986. 368 p.

7. Pichugin I. G., Tairov Ju. M. *Tehnologija poluprovodnikovyh priborov*. Moscow, Vysshaja shkola, 1984. 288 p. (in Russian).

8. Mustafaev G. A., Mustafaev M. G. Obespechenie kachestva i nadezhnosti plenochnyh pribornyh struktur, *Pribory*, 2010, no. 10, pp. 49-53 (in Russian).

9. Mustafaev G. A., Mustafaev M. G. Metodologicheskie podhody povysheniya nadezhnosti i kachestva izdelij radiojelekttroniki, *Fundamental'nye problemy radiojelekttronogo priborostroeniya*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 42-44 (in Russian).

10. Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G. Prognozirovaniye nadezhnosti plenochnyh preobrazovatelej po izmeneniyu parametra — kriteriya godnosti, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2016, vol. 18, no. 2, pp. 120–124.

УДК 621.382, 621.389

DOI: 10.17587/nmst.20.58-64

И. К. Хмельницкий, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., khmelnitskiy@gmail.com,
Н. И. Алексеев, д-р. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., **А. П. Бройко**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
В. В. Городилов, студент, **В. Е. Каленов**, инженер, **А. В. Корляков**, д-р. техн. наук, директор НОЦ "Нанотехнологии", **А. В. Лагош**, электроник, **В. В. Лучинин**, д-р. техн. наук, директор ИЦ ЦМИД Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ИПМК-СЕНСОРОВ

Поступила в редакцию 14.08.2017

Разработаны сенсоры на основе ионных полимер-металлических композитов (ИПМК) и исследованы их характеристики в воздушной и водной средах. Установлено, что ИПМК-сенсор характеризуется линейным откликом на механическое воздействие в диапазоне перемещений 0,1...1 мм. Коэффициент чувствительности ИПМК-сенсора размерами $2 \times 0,5 \times 0,02$ см составляет 0,072 мВ/мм. Чем короче сенсор, тем больше амплитуда колебаний выходного напряжения. Данные закономерности справедливы и для воздушной среды, и для водной. Время непрерывной работы сенсора на воздухе не превышает двух недель.

Ключевые слова: ионные полимер-металлические композиты, ИПМК-сенсоры, Nafion, электроактивные полимеры, электромеханические сенсоры

Введение

Создание недорогих и энергоэффективных микромеханических сенсоров по технологиям изделий микро- и наносистемной техники сегодня очень актуально.

Существует несколько типов таких сенсоров: магнитоэлектрические, электромагнитные, магнитострикционные, емкостные, пьезоэлектрические, термомеханические, электретные. Особое внимание разработчиков привлекают сенсоры на основе электроактивных полимеров, отличающиеся широким диапазоном механических отклонений мембраны и хорошей работоспособностью в водной среде [1]. В частности, ионные полимер-металлические композиты (ИПМК) зарекомендовали себя как превосходные материалы для создания микромеханических сенсоров изгиба, использующихся в микроробототехнических системах [2–5].

Целями данной работы являлись разработка ИПМК-сенсоров и исследование их характеристик при работе в воздушной и водной средах.

Основу ИПМК-сенсора составляет пористая мембрана из ионно-обменного полимера, покрытая с обеих сторон металлическими электродами.

В качестве материала такой мембраны использовалась пленка "Nafion 117" толщиной 175 мкм, на поверхность которой наносились платиновые электроды химическим восстановлением из раствора соли платины (методика нанесения электродов подробно описана в работе [6]).

Перед началом работы сенсор вымачивали в 0,1 М растворе сульфата меди, чтобы заменить ионы водорода на ионы Cu^{2+} . Поскольку полимер содержит закрепленные кислотные остатки SO_3^- , на его поверхности после пропитывания водным раствором образуется двойной электрический слой и в электролите внутри мембраны преобладают свободные положительные ионы, поэтому движение ионов в мембране под действием электрического поля является односторонним. Принцип работы ИПМК-сенсора заключается в перераспределении ионов в ионообменной мембране при ее деформации, вследствие чего на электродах возникает разность потенциалов [7–10].

При внешнем изгибающем механическом воздействии на электродах сенсора возникает разность давлений, что приводит к движению потока заряженной жидкости в мембране от одного элект-

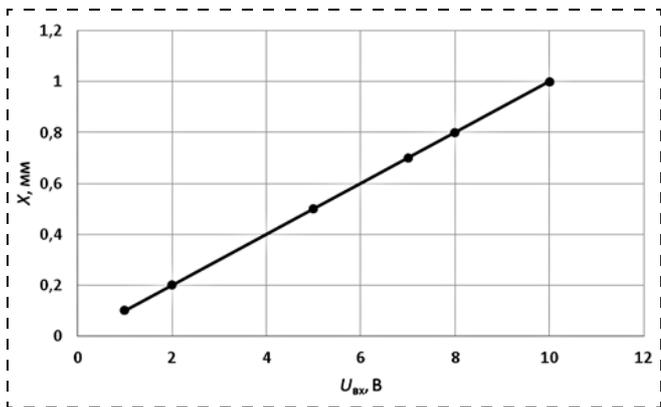


Рис. 4. Зависимость перемещения щупа от напряжения генератора в диапазоне частот 0,1...40 Гц

Fig. 4. Dependence of the displacements of the probe on the voltage of the generator within the range of frequencies of 0.1...40 Hz

трода к другому. Это, в свою очередь, приводит к возникновению на электродах разности потенциалов, называемой потенциалом течения [11] (рис. 1, см. третью сторону обложки).

Разработка стенда для исследования ИПМК-сенсоров

Перед исследованием ИПМК-сенсоры размером $20 \times 5 \times 0,2$ мм выдерживали в 0,1 М растворе сульфата меди в течение 8 ч для насыщения мембраны раствором электролита.

Для предварительного измерения чувствительности сенсор фиксировали измерительными зондами (щупами Кельвина), подключенными к мультиметру Agilent 34410A. Затем на сенсор оказывали внешнее изгибающее механическое воздействие и определяли возникшую разность потенциалов.

На рис. 2 (см. третью сторону обложки) представлена зависимость выходного напряжения от времени при однократном воздействии на сенсор (отклонение свободного конца сенсора от первоначального положения составляло 5 мм).

Для увеличения значений измеряемого сигнала был использован двухкаскадный усилитель с коэффициентом усиления 248.

Для измерения выходных характеристик ИПМК-сенсора необходимо оказывать на него внешнее механическое воздействие определенной частоты и амплитуды. В связи с этим был разработан экспериментальный стенд (рис. 3, см. четвертую сторону обложки), в котором для измерения чувствительности сенсора используется мультиметр Agilent 34410A, а в качестве чувствительного элемента — исследуемый сенсор. В качестве элемента, оказывающего через диэлектрический щуп внешние механические воздействия на сенсор, используется динамик, подключенный к генератору сигнала Agilent 33500B, способному вызывать различные по частоте и амплитуде колебания.

Градуировку измерительного стенда выполняли по зависимости амплитуды передаваемых механических перемещений от переменного напряжения частотой 1 Гц, подаваемого на динамик (рис. 4). Видно, что в исследуемом диапазоне напряжений перемещение щупа линейно увеличивается с увеличением амплитуды напряжения, подаваемого на динамик.

Разработанный стенд был использован для исследования ИПМК-сенсоров в двух средах: воздушной и водной.

Исследование ИПМК-сенсоров в воздушной среде

Были исследованы зависимости выходного сигнала сенсора от амплитуды и частоты подаваемых механических воздействий. На рис. 5 представлено семейство зависимостей выходного напряжения от времени для разных амплитуд механических воздействий.

На основании полученных зависимостей были определены амплитуды выходного сигнала (рис. 6).

Было показано, что ИПМК-сенсор характеризуется линейным откликом в выбранном диапазо-

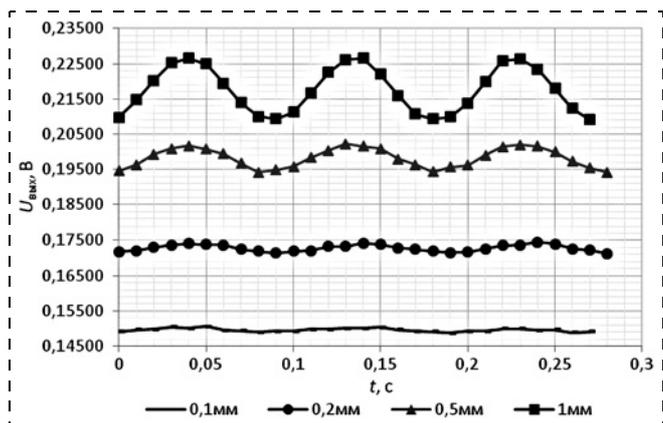


Рис. 5. Зависимости выходного напряжения ИПМК-сенсора от времени при частоте 10 Гц и разных амплитудах механических воздействий

Fig. 5. Dependences of the output voltage of IPMC sensor on time at the frequency of 10 Hz and different amplitudes of the mechanical influences

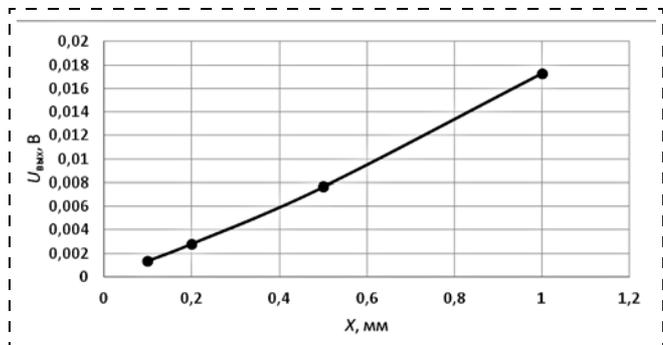


Рис. 6. Зависимость выходного напряжения ИПМК-сенсора от перемещения при частоте 10 Гц

Fig. 6. Dependence of the output voltage of IPMC sensor on displacements at the frequency of 10 Hz

не амплитуд механических перемещений. Коэффициент чувствительности сенсора, определенный по этой зависимости, составил 17,9 мВ/мм с учетом усиления сигнала и 0,072 мВ/мм без учета усиления.

Кроме того, была исследована частотная зависимость амплитуды выходного сигнала при постоянном смещении 0,5 мм. Минимальная частота, при которой наблюдается сигнал от сенсора, составляет 0,5 Гц.

При увеличении частоты до 5 Гц наблюдается увеличение амплитуды выходного сигнала. В диапазоне 5...18 Гц амплитуда выходного сигнала практически не меняется (рис. 7), и при этом зависимость выходного сигнала от времени представляет собой синусоиду с постоянной амплитудой (рис. 8).

При увеличении частоты выше 18 Гц наблюдается уменьшение амплитуды и появляется модуляция сигнала (рис. 9). Снижение амплитуды при высоких частотах по-видимому может быть связано с низкой скоростью перемещения жидкости внутри мембраны под внешним воздействием и, как следствие, с запаздыванием выходного сигнала.

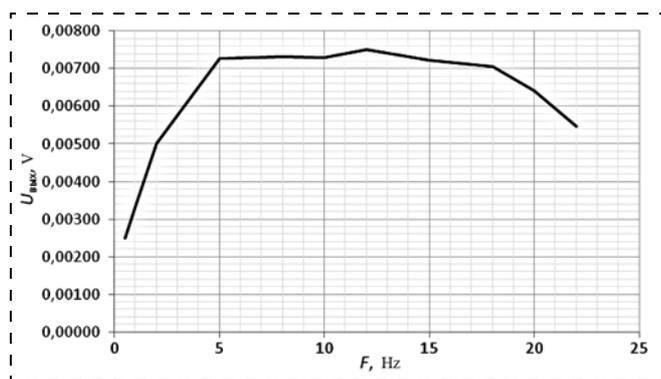


Рис. 7. Зависимость выходного напряжения ИПМК-сенсора от частоты (амплитуда 0,5 мм)

Fig. 7. Dependence of the output voltage of IPMC sensor on frequency (amplitude of 0.5 mm)

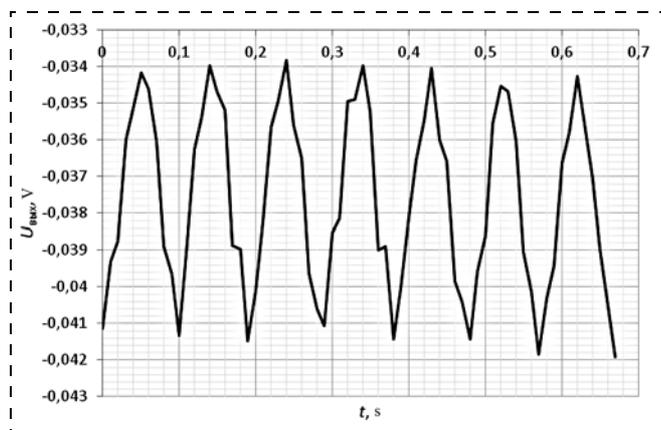


Рис. 8. Зависимость выходного напряжения ИПМК-сенсора от времени (10 Гц, амплитуда 0,5 мм)

Fig. 8. Dependence of the output voltage of IPMC sensor on time (10 Hz, amplitude of 0.5 mm)

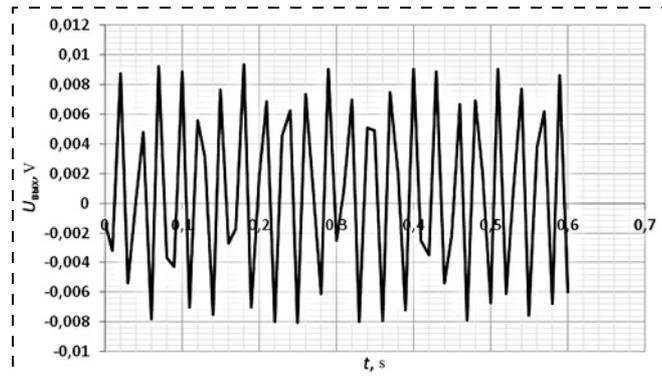


Рис. 9. Зависимость выходного напряжения от времени (35 Гц, амплитуда 0,5 мм)

Fig. 9. Dependence of the output voltage on time (35 Hz, amplitude of 0.5 mm)

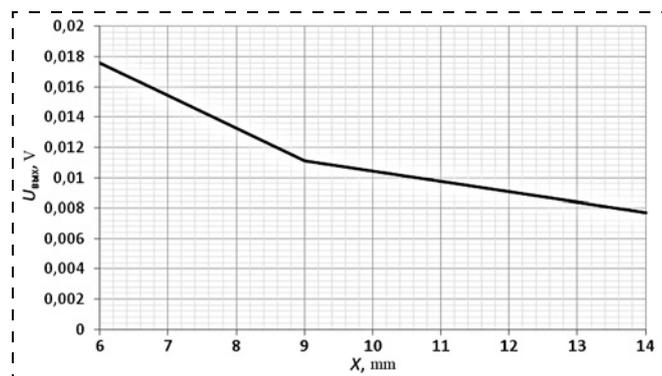


Рис. 10. Зависимость выходного напряжения от длины сенсора

Fig. 10. Dependence of the output voltage on the sensor's length

На рис. 10 приведена зависимость выходного напряжения от длины сенсора, из которой видно, что чем короче сенсор, тем больше амплитуда выходного напряжения, поскольку тем меньше радиус кривизны изгиба при одинаковом перемещении.

Мембрана ИПМК-сенсора содержит водный раствор электролита, который может высыхать при работе в воздушной среде, что может приводить к снижению выходного сигнала. В связи с этим одной из задач данного исследования было определение времени непрерывной работы сенсора в воздушной среде. Было установлено, что через 1 день выходной сигнал уменьшается на 10 % от начального значения, а через 2...3 дня — более чем на порядок. При этом для разных образцов время работы сенсора на воздухе может сильно отличаться (для некоторых оно может достигать двух недель).

Исследование ИПМК-сенсоров в водной среде

Для исследования ИПМК-сенсоров в водной среде измерительный стенд был модифицирован. На штатив была установлена емкость с водой, в которую опускали и фиксировали на дне исследуемый сенсор с припаянными проводами, изолированными смолой (рис. 11, см. четвертую сторону обложки).

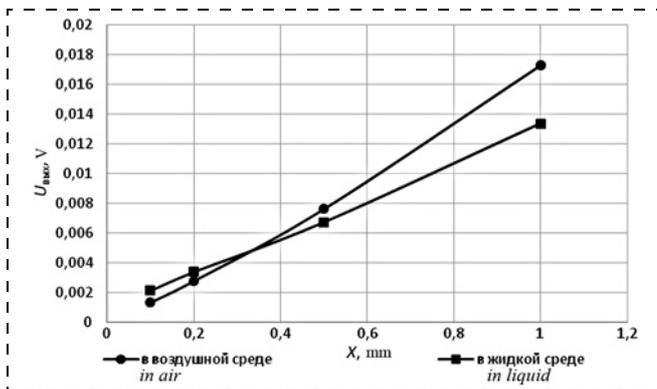


Рис. 12. Зависимости выходного напряжения от перемещения
Fig. 12. Dependences of the output voltage on displacements

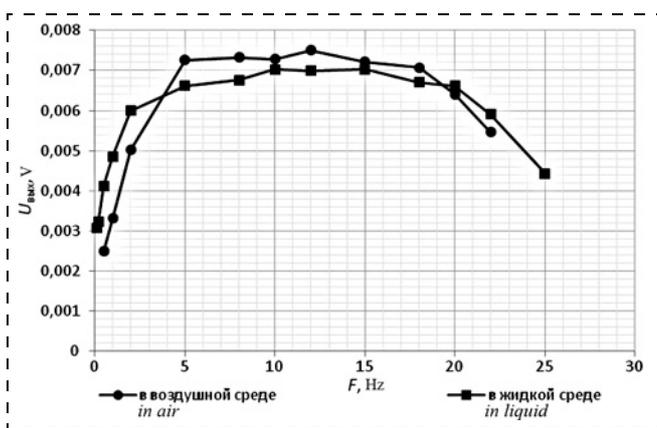


Рис. 13. Зависимости амплитуды выходного сигнала от частоты (амплитуда 0,5 мм)
Fig. 13. Dependences of the amplitude of the output signal on frequency (amplitude of 0.5 mm)

Были исследованы зависимости выходного сигнала сенсора от амплитуды и частоты механических воздействий.

Было показано (рис. 12), что при работе в водной среде ИПМК-сенсор тоже характеризуется линейным откликом в выбранном диапазоне амплитуд механических перемещений. Однако коэффициент чувствительности, определяемый по наклону прямой, в водной среде оказался ниже, чем в воздушной.

Была также исследована частотная зависимость амплитуды выходного сигнала при постоянном смещении 0,5 мм. Минимальная частота, при которой наблюдается сигнал от сенсора, снизилась по сравнению с воздушной средой (до 0,1 Гц). При увеличении частоты до 2 Гц наблюдается увеличение амплитуды выходного сигнала. В диапазоне 2...20 Гц амплитуда выходного сигнала практически не изменяется (рис. 13), и при этом выходной сигнал представляет собой квазисинусоиду с постоянной амплитудой.

На частотах более 20 Гц амплитуда уменьшается и появляется модуляция сигнала. Уменьшение амплитуды на высоких частотах в водной среде обус-

ловлено теми же причинами, что и в воздушной среде. Увеличение диапазона линейной зависимости может быть связано с возрастанием плотности среды и сопротивления сенсора.

Поскольку сенсор в водной среде не высыхает, время его непрерывной работы значительно увеличивается по сравнению с работой в воздушной среде.

Заключение

Разработан стенд для исследования ИПМК-сенсоров в воздушной и водной средах. Установлено, что ИПМК-сенсор характеризуется линейным откликом на механическое воздействие в диапазоне перемещений 0,1...1 мм. Коэффициент его чувствительности составляет 0,072 мВ/мм. При механических воздействиях с частотами 5...18 Гц в воздушной среде и 2...20 Гц в водной среде амплитуда выходного сигнала практически не меняется, и при этом выходной сигнал имеет форму синусоиды с постоянной амплитудой. Чем короче сенсор, тем больше амплитуда колебаний выходного напряжения. Данные закономерности справедливы и для воздушной среды, и для водной.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ (проект № 16-19-00107).

Список литературы

1. Каленов В. Е., Бройко А. П., Корляков А. В., Хмельницкий И. К. и др. Микродвижители для микроробототехники // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12 (161). С. 41–46.
2. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals. Smart Mater. Struct. 2001. Vol. 10. P. 819–833.
3. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles — a review // Smart Mater. Struct. 1998. Vol. 7, iss. 6. P. 15–30.
4. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer—metal composites: I. Fundamentals. Smart Mater. Struct. 2001. Vol. 10. P. 819–833.
5. Корляков А. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Разработка микроактюаторов на основе электроактивных полимеров для биомиметических робототехнических систем // Биотехносфера. 2015. № 6. С. 41–47.
6. Корляков А. В., Лучинин В. В., Хмельницкий И. К., Бройко А. П. и др. Актюаторы на основе ионных полимер-металлических композитов // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 5. С. 277–285.
7. Bhandari B., Lee G. Y., Ahn S. H. A review on IPMC material as actuators and sensors: fabrications, characteristics and applications // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing. Vol. 13, Iss. 1. 2012. P. 141–163.
8. Nemat-Nasser S., Li J. Y. Electromechanical response of ionic polymer-metal composites // J. Appl. Phys., 2000. Vol. 87. N. 7. P. 3321–3331.
9. Bar-Cohen Y., Zhang Q. Electroactive Polymer Actuators and Sensors // MRS Bulletin. 2008. Vol. 33, N. 3. P. 173–181.
10. Pugal D., Jung K. M., Aabloo A., Kim K. J. Ionic polymer-metal composite mechano-electrical transduction: review and perspectives // Polym. Int., 2010. Vol. 59, N. 3. P. 279–289.
11. Курс коллоидной химии / Под ред. Д. А. Фридрихсберг. Изд. 4-е, испр. и доп. СПб.: Лань, 2010. 410 с.

I. K. Khmel'nitskiy, Ph. D., Senior Researcher, khmel'nitskiy@gmail.com,
N. I. Alekseyev, D. Sc., Leading Researcher, **A. P. Brovko**, Ph. D., Senior Researcher,
V. V. Gorodilov, Student, **V. E. Kalyonov**, Engineer, **A. V. Korlyakov**, D. Sc., Director of Nanotechnologies,
A. V. Lagosh, Specialist in Electronics, **V. V. Luchinin**, D. Sc., Director of ITs TsMID
St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov (Lenin), Russia

Corresponding author:

Khmel'nitskiy Ivan K., Ph. D., Senior Researcher, khmel'nitskiy@gmail.com, St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V. I. Ulyanov (Lenin), Russia

Investigation of the Electromechanical IPMC-Sensors

Received on August 14, 2017
Accepted on September 15, 2017

The basis of IPMC sensor is a porous membrane of the ionic-exchange polymer, covered with metal electrodes on both sides. As the membrane material the Nafion 117 film was used with thickness of 175 μm , on the surface of which the platinum electrodes were deposited by a chemical reduction from a solution of the salt of platinum. Sensors based on ionic polymer-metal composites (IPMC) were developed and their characteristics in air and aqueous media were investigated. For measurement of the output characteristics of IPMC sensor it was necessary to exert an external mechanical influence of a certain frequency and amplitude on it. In this connection an experimental stand was developed. It was found that IPMC-sensor characterized by linear response to a mechanical impact in the travel range of 0.1 to 1 mm. Coefficient of sensitivity, IPMC-sensor with dimensions $2 \times 0,5 \times 0,02$ cm is 0,072 mV/mm. Shorter sensor has greater the amplitude of the output voltage. These regularities are also valid for the air environment and water. Time of continuous operation of the sensor in air not exceed 2 weeks.

Keywords: ionic polymer-metal composites, IPMC-sensors, Nafion, electroactive polymers, electromechanical sensors

For citation:

Khmel'nitskiy I. K., Alekseyev N. I., Brovko A. P., Gorodilov V. V., Kalyonov V. E., Korlyakov A. V., Lagosh A. V., Luchinin V. V. Investigation Of The Electromechanical IPMC-Sensors, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 58–64.

DOI: 10.17587/nmst.20.58-64

Introduction

Development of inexpensive and energy-efficient micro-mechanical sensors based on micro- and nano-system technologies is very topical.

There are several types of such sensors: magnetoelectric, electromagnetic, magnetostrictive, capacitive, piezoelectric, thermomechanical, and electret ones. A special attention is attracted to the sensors on the basis of the electroactive polymers, distinguished by a wide range of mechanical deviations of the membrane and good operability in the water environment [1]. In particular, the ionic polymer-metal composites (IPMC) proved themselves as excellent materials for the micromechanical bend sensors used in the microrobotic systems [2–5].

The aim of the given work was development of IPMC sensors and research of their characteristics in the air and water environments.

The basis of IPMC sensor is a porous membrane of the ionic-exchange polymer, covered with metal electrodes on both sides. As the membrane material the Nafion 117 film was used with thickness of 175 μm , on the surface of which the platinum electrodes were deposited by a chemical reduction from a solution of the salt of platinum (the method for deposition of the electrodes was described in detail in [6]).

Before the beginning of its operation the sensor was soaked in 0.1 M solution of copper sulphate in order to replace the hydrogen ions with the ions of Cu^{2+} . Since the polymer contains fixed acid residual of SO_3^- , a double electric layer is formed on its surface after washing it in a water solution, while in the electrolyte, inside the membrane, free positive ions predominate, therefore, the movement of ions in the membrane under the influence of the electric field is one-way.

The principle of operation of the IPMC sensor consists in a redistribution of ions in the ion-exchange membrane during its deformation, owing to which a potential difference appears on the electrodes [7–10].

Due to an external bending mechanical influence, on the sensor electrodes a difference of pressures appears, which sets in movement a flow of the charged liquid in the membrane from one electrode to another. This, in turn, leads to occurrence of a potential difference on the electrodes dubbed as a flow potential [11] (fig. 1, see the 3-rd side of cover).

Development of a stand for research of IPMC sensors

Before the research, IPMC sensors with the size of $20 \times 5 \times 0.2$ mm were kept in 0.1 M solution of copper sulphate during 8 h for saturation of the membrane with the electrolyte solution.

For a preliminary measurement of the sensitivity a sensor was fixed by the measuring probes (Kelvin probes), connected to Agilent 34410A multimeter. Then, an external bending mechanical influence was applied to the sensor and the arisen potential difference was measured.

Fig. 2 (see the 3-rd side of cover) presents the dependence of the output voltage on time in case of a single impact on the sensor (the deviation of the free end of the sensor from the initial position was 5 mm).

In order to strengthen the measured signal a two-cascade amplifier with the amplification coefficient of 248 was used.

For measurement of the output characteristics of IPMC sensor it was necessary to exert an external mechanical influence of a certain frequency and amplitude on it. In this connection an experimental stand was developed (fig. 3, see the 4-th side of cover), in which for measurement of the sensor's

sensitivity Agilent 34410A multimeter was used, while the investigated sensor was used as the sensitive element. As the element rendering the external mechanical influences on a sensor through a dielectric probe, a loudspeaker was used connected to Aligent 33500B signal generator, capable to cause fluctuations, various by their frequency and amplitude.

The graduation of the measuring stand was done by the dependence of the amplitude of the mechanical displacements transferred from an alternating voltage frequency of 1 Hz supplied to the loudspeaker (fig. 4). It is visible, that in the investigated range of voltages the displacement of the probe increases linearly with an increase of the amplitude of the voltage submitted to the loudspeaker.

The developed stand was used for research of IPMC sensors in two environments: air and water.

Research of IPMC sensors in the air environment

The dependences of the output signal of the sensor on the amplitude and frequency of the exerted mechanical influences were investigated. A family of the dependences of the output voltage on time for different amplitudes of the mechanical influences was presented (fig. 5).

On the basis of the received dependences the amplitudes of the output signal (fig. 6) were determined.

It was demonstrated that the IPMC sensor was characterized by a linear response in the selected range of the amplitudes of the mechanical displacements. The coefficient of sensitivity of the sensor, determined by this dependence, was equal to 17.9 mV/mm with the account of the amplification of the signal and 0.072 mV/mm without account of the amplification.

Besides, the frequency dependence of the amplitude of the output signal was investigated at the constant displacement of 0.5 mm. The minimal frequency, at which a signal from the sensor was observed, equaled to 0.5 Hz.

At the increase of the frequency up to 5 Hz, an increase of the amplitude of the output signal was observed. Within the range of 5...18 Hz the amplitude of the output signal practically did not vary (fig. 7), while the dependence of the output signal on time was a sinusoid of the signal with a constant amplitude (fig. 8).

When the frequency was increased over 18 Hz, a reduction of the amplitude was observed and a signal modulation appeared (fig. 9). The decrease of the amplitude at high frequencies, apparently, can be explained by a low speed of displacement of the liquid inside the membrane under the external influence and, as a consequence, with a delay of the output signal.

Fig. 10 presents the dependence of the output voltage on the length of the sensor, from which it is visible, that the shorter is the sensor, the bigger is the amplitude of the output voltage, because the shorter is the radius of the bend curvature at the identical displacements.

The membrane of IPMC sensor contains a water solution of the electrolyte, which may dry up during operation in the air environment, which can lead to a decrease of the output signal. In this connection one of the aims of the given research was determination of the time of a continuous operation of a sensor in the air environment. It was established that in 1 day the output signal decreases by 10 % from the initial value, and in 2...3 days it decreases more than 10 times. At that, for different samples the operating time of the sensor in the air can differ radically (for certain samples it can reach two weeks).

Research of IPMC sensors in the water environment

For research of IPMC sensors in the water environment the measuring stand was modified. A capacity with water was placed on a support, and the investigated sensor was fixed at the bottom of it with the soldered wires insulated by pitch (fig. 11, see the 4-th side of the cover).

The dependences of the output signal of the sensor on the amplitude and frequency of the mechanical influences were investigated.

It was demonstrated (fig. 12) that during operation in the water environment IPMC sensor, too, was characterized by a linear response in the selected range of the amplitudes of the mechanical displacements. However, the coefficient of sensitivity determined by the inclination of a straight line, in the water environment appeared to be lower, than in the air.

Also, the frequency dependence of the amplitude of the output signal was investigated at a constant displacement of 0.5 mm. The minimal frequency, at which the signal from the sensor was observed, decreased in comparison with the air environment (down to 0.1 Hz). In case of growth of the frequency up to 2 Hz an increase of the amplitude of the output signal was observed. Within the range of 2...20 Hz the amplitude of the output signal practically did not change (fig. 13), at that, the output signal was a quasi-sinusoid with a constant amplitude.

On frequencies over 20 Hz the amplitude went down and a signal modulation appeared. The reduction of the amplitude on high frequencies in the water environment was caused by the same reasons, as in the air environment. The increase of the range of the linear dependence could be connected with the growth of the density of the environment and the sensor's resistance.

Since in the water environment a sensor does not dry up, the time of its continuous operation increases considerably in comparison with its operation in the air environment.

Conclusion

A stand was developed for research of IPMC sensors in the air and water environments. It was established, that IPMC sensor was characterized by a linear response to the mechanical influences within the range of displacements of 0.1...1 mm. The coefficient of its sensitivity was 0.072 mV/mm. At mechanical influences with the frequencies of 5...18 Hz in the air environment and 2...20 Hz in the water environment the amplitude of the output signal practically did not vary, and thus the output signal had the form of a sinusoid with a constant amplitude. The shorter was the sensor, the more was the amplitude of fluctuations of the output voltage. The given regularities were fair both for the air environment and for the water.

The research was done within the framework of RSF grant (project № 16-19-00107).

References

1. Kalenov V. E., Broyko A. P., Korliakov A. V., Khmelnit-skiy I. K., et al. Mikrodivizhneli dlia mikrorobototekhniki, *Nano-i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2013, № 12 (161), pp. 41–46.
2. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals, *Smart Mater. Struct.*, 2001, vol. 10, pp. 819–833.
3. Shahinpoor M., Bar-Cohen Y., Simpson J. O. et al. Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles — a review, *Smart Mater. Struct.*, 1998, vol. 7, iss. 6, pp. 15–30.
4. Shahinpoor M., Kim K. J. Ionic Polymer-Metal Composites — IV. Industrial and Medical Applications (Review Pa-

per), *Smart Materials and Structures Int. J.*, 2005, vol. 14, no. 1, pp. 197–214.

5. **Korliakov A. V., Khmel'nikiy I. K., Luchinin V. V.** et al. Razrabotka mikroaktuatorov na osnove e'lektroaktivny'kh polimerov dlia biomimeticheskikh robototekhnicheskikh sistem, *Biotekhnosfera*, 2015, no. 6, pp. 41–47.

6. **Korliakov A. V., Khmel'nikiy I. K., Broi'ko A. P.** et al. Aktiatory` na osnove ionny'kh polimer-metallicheskih kompozitov, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*. 2016, vol. 18, no. 5, pp. 277–285.

7. **Bhandari B., Lee G. Y., Ahn S. H.** A review on IPMC material as actuators and sensors: fabrications, characteristics and

applications, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, vol. 13, iss. 1, pp. 141–163.

8. **Nemat-Nasser S., Li J. Y.** Electromechanical response of ionic polymer-metal composites, *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, no. 7, pp. 3321–3331.

9. **Bar-Cohen Y., Zhang Q.** Electroactive Polymer Actuators and Sensors, *MRS Bulletin*, 2008, vol. 33, no. 3, pp. 173–181.

10. **Pugal D., Jung K. M., Aabloo A., Kim K. J.** Ionic polymer-metal composite mechanoelectrical transduction: review and perspectives, *Polym. Int.*, 2010, vol. 59, no. 3, pp. 279–289.

11. **Kurs** kolloidnoi` himii. Ed. D. A. Fredericksberg. — Izd. 4-e, ispr. i dop. — SPb.: Lan`, 2010, 410 p.

Уважаемые авторы!

В связи с решением, принятым на заседании Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации (ВАК России) от 25 октября 2017 г., на первой странице журнала "Нано- и микросистемная техника" указаны научные направления в соответствии с Перечнем рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (Перечень ВАК), и Перечнем Международных научных баз данных (Перечень МНБД): 01.04.00 Физика; 05.27.00 Электроника; 02.00.00 Химические науки.

В связи с этим в составы редакционного совета и редакционной коллегии внесены изменения для соответствия номенклатуре ВАК.

Последние редакции Перечней ВАК и МНБД опубликованы на сайте ВАК России, ниже указаны позиции журнала "Нано- и микросистемная техника" в этих документах:

- Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (по состоянию на 10.11.2017) — позиция 859, научные направления: 01.04.00 Физика; 05.27.00 Электроника;
- Перечень рецензируемых научных изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, — позиция 703 (МНБД Chemical Abstracts), научное направление — химические науки.

В условиях отбора российских научных журналов с целью реализации их программ развития в 2018 г. представлены показатели, которые должны иметь научные журналы, подготовленные в рамках проекта для подачи в международные наукометрические базы данных (после согласования с Минобрнауки России). Эти показатели приведены ниже в таблице.

Показатели, которые должны иметь научные журналы, подготовленные в рамках проекта для подачи в международные наукометрические базы данных

1	Количество членов редакционного совета/ коллегии	10
2	Процент ученых основной организации-учредителя в составе редакционного совета/ коллегии	20
3	Процент иностранных членов редакционного совета/коллегии в журналах — победителей по программам развития	30
4	Процент научных статей и обзоров	90
5	Процент рецензируемых научных статей членами редсовета/ редколлегии и/или внешними экспертами	100
6	Среднее количество рецензентов на одну статью в выпуске	2
7	Объем авторских резюме ко всем статьям, слов	200—250
8	Процент научных статей, имеющих списки литературы	100
9	Среднее число ссылок в списке литературы	20
10	Процент ссылок в списке литературы на статьи из русскоязычных научных журналов	30
11	Процент ссылок в списке литературы на статьи из иностранных научных журналов и других иностранных источников	40
12	Процент статей авторов основной организации-учредителя научного журнала	20
13	Процент иностранных авторов	20
14	Процент англоязычных статей в выпуске или расширенных тезисов на английском к наиболее ценным статьям	30
15	Количество ссылок на статьи из научного журнала по МНБД (Scopus, Web of Science Core Collection)	50
16	Показатели как минимум трех членов редсовета/ редколлегии по МНБД (Scopus, Web of Science Core Collection) в расчете на одного члена совета (варьируется в зависимости от средних показателей цитируемости в конкретной предметной области)	
16.1	Количество публикаций	50
16.2	Число ссылок	200
16.3	Индекс Хирша	7

Журнал "Нано- и микросистемная техника" готовит материалы для включения в МНБД Scopus и для обеспечения необходимых процентных соотношений, указанных в таблице, в составах редакционного совета и редакционной коллегии журнала проведены необходимые количественные изменения.

Уважаемые авторы! Ждем от вас рукописи статей со списками литературы достаточного объема и качества (см. в таблице п. 9, 10, 11), удовлетворяющими требованиям, предъявляемым международными наукометрическими базами данных Web of Science Core Collection и Scopus.

Главный редактор журнала, д-р техн. наук, профессор П. П. Мальцев

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромьинский 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.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Н. В. Яшина.

Сдано в набор 21.11.2017. Подписано в печать 27.12.2017. Формат 60×88 1/8. Заказ МС0118. Цена договорная
 Оригинал-макет ООО «Авансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Авансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

Рисунки к статье И. К. Хмельницкого, Н. И. Алексеева, А. П. Бройко, В. В. Городилова,
В. Е. Каленова, А. В. Корлякова, А. В. Лагоша, В. В. Лучинина

«ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ИПМК-СЕНСОРОВ»

I. K. Khmel'nitskiy, N. I. Alekseyev, A. P. Brojko, V. V. Gorodilov, V. E. Kalyonov,
A. V. Korlyakov, A. V. Lagosh, V. V. Luchinin

«INVESTIGATION OF THE ELECTROMECHANICAL IPMC-SENSORS»

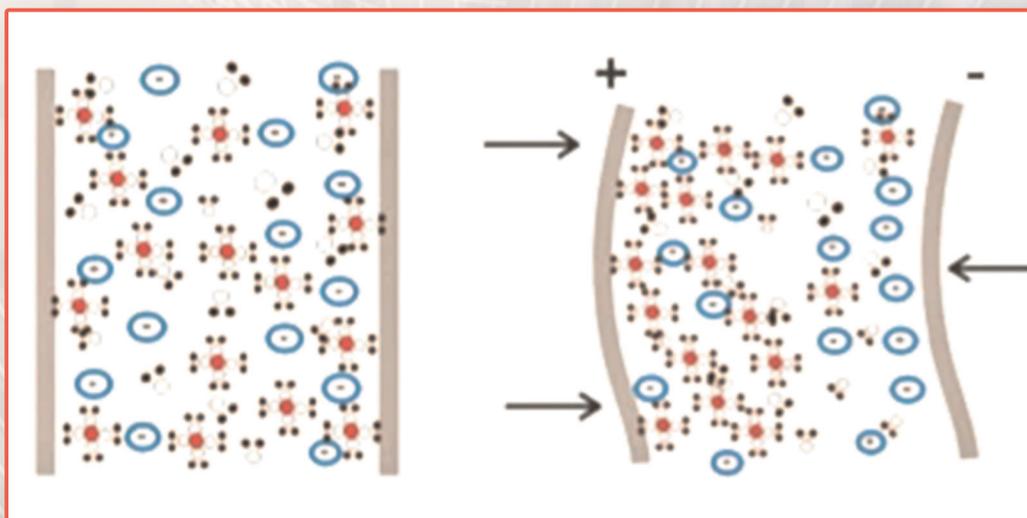


Рис. 1. Принцип работы ИПМК-сенсора

Fig. 1. Principle of operation of IPMC sensor



**Рис. 2. Зависимость выходного напряжения от времени: время затухания сигнала
 $t = 356$ мс; макс. амплитуда выходного сигнала $y = 0,9$ мВ**

*Fig. 2. Dependence of the output voltage on time: time of the signal attenuation
 $t = 356$ ms; max. amplitude of the output signal $y = 0.9$ mV*



Рисунки к статье И. К. Хмельницкого, Н. И. Алексеева, А. П. Бройко, В. В. Городилова, В. Е. Каленова, А. В. Корлякова, А. В. Лагоша, В. В. Лучинина

«ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ИПМК-СЕНСОРОВ»

I. K. Khmelnskiy, N. I. Alekseyev, A. P. Brojko, V. V. Gorodilov, V. E. Kalyonov, A. V. Korlyakov, A. V. Lagosh, V. V. Luchinin

«INVESTIGATION OF THE ELECTROMECHANICAL IPMC-SENSORS»

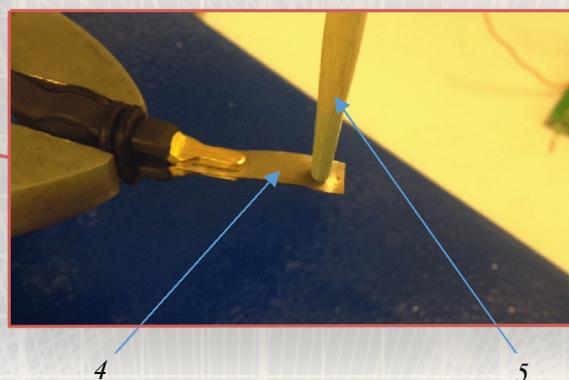


Рис. 3. Стенд для измерений чувствительности сенсора:

1 – динамик; 2 – контакты подводимого напряжения с генератора сигнала Agilent 33500B; 3 – контакты подводимого напряжения с генератора сигнала Agilent 33500B; 4 – ИПМК-сенсор; 5 – щуп

Fig. 3. Stand for measurement of the sensor's sensitivity:

1 – loudspeaker; 2 – contacts of the supplied voltage from Agilent 33500B signal generator; 3 – contacts of the supplied voltage from Agilent 33500B signal generator; 4 – IPMC-sensor; 5 – probe

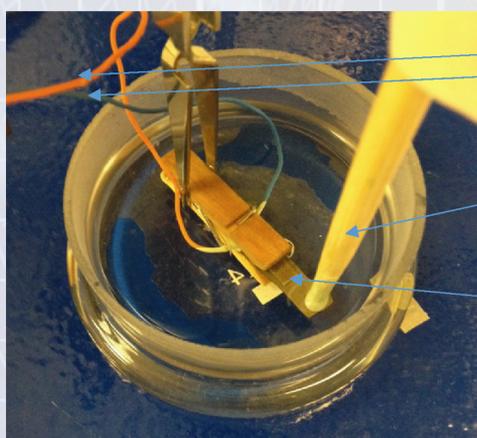


Рис. 11. Стенд для измерений чувствительности сенсора в водной среде:

1 – ИПМК-сенсор; 2 – щуп; 3 – выход на мультиметр Agilent 34410A

Fig. 11. Stand for measurement of the sensor's sensitivity in the water environment:

1 – IPMC-sensor; 2 – probe; 3 – outlet to Agilent 34410A multimeter