

ISSN 0868-7129

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. К.А. ВАЛИЕВА

ТРУДЫ ФТИАН

Основаны в 1991 году

Главный редактор
член-корреспондент РАН В. Ф. ЛУКИЧЁВ

Том 31

КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ,
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА
физика, технология, диагностика
и моделирование

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
Т.М. МАХВИЛАДЗЕ

МОСКВА НАУКА 2023

Рецензенты:

*доктор технических наук П.П. Мальцев,
доктор физико-математических наук К.В. Руденко*

Труды Физико-технологического института / гл. ред. В.Ф. Лукичѳв ; Физико-технологич. ин-т им. К.А. Валиева РАН. – М. : Наука, 1991 – . – ISSN 0868-7129.

Т. 31: Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника : физика, технология, диагностика и моделирование / отв. ред. Т.М. Махвиладзе. – 2023. – 135 с. – ISBN 978-5-02-040972-9.

Том 31 Трудов ФТИАН посвящен актуальным проблемам технологии нано- и микроэлектроники. В сборник включены статьи, в которых представлены последние результаты сотрудников института по разработке физических основ, моделированию и оптимизации процессов формирования, функционирования и технологии изготовления перспективных элементов, структур, приборов и устройств нано- и микроэлектроники, их деградации и долговечности в ходе эксплуатации. Большое внимание уделено, в частности, результатам, относящимся к исследованию устойчивости интерфейсных структур, которая во многом определяет время жизни актуальных планарных и объемных ИС в условиях сильного электромиграционного массопереноса и механических воздействий.

Для широкого круга специалистов в области квантовых информационных технологий, микро- и наноэлектроники, а также студентов и аспирантов, обучающихся по соответствующим специальностям.

ISBN 978-5-02-040972-9

- © Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, 2023
- © Российская академия наук и издательств о «Наука», продолжающееся издание «Труды ФТИАН» (разработка, оформление), 1991 (год основания), 2023
- © ФГБУ Издательство «Наука», редакционно-издательское оформление, 2023

УДК 538.975

Н. Г. САВИНСКИЙ¹, Е. А. ГРУШЕВСКИЙ

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

¹*Ярославский филиал Физико-технологического института
им. К. А. Валиева РАН*

Введение

В Ярославском филиале Физико-технологического института им. К. А. Валиева в Лаборатории тонких пленок в течение нескольких последних лет проводился ряд исследований, посвященных наноуглеродным материалам, способам их получения, идентификации физико-химическими методами и технологии использования этих материалов в электронике и других приложениях. Основное направление исследований было сосредоточено на разработке нанодисперсных углеродных материалов на основе производных графена. С некоторыми результатами этих работ авторы познакомят читателя в данной статье.

Уникальные электронные, механические, оптические, теплофизические свойства графена делают его кандидатом номер один для композиционных материалов, накопителей энергии, очистки и дистилляции воды и других жидкостей, солнечных элементов, медицинских направлений, защиты от электромагнитных помех, коррозионностойких покрытий, сверхпроводников, следующей генерации электронных, оптоэлектронных приборов и сенсорики [1]. В работе [1] отражены некоторые результаты создания композиционных материалов для защиты от высокочастотного электромагнитного излучения. С развитием электромагнитных технологий проблема электромагнитной безопасности становится все более актуальной. Таким образом, роль электромагнитного поглощения привлекает все больше внимания в военной и гражданской сферах. Покрытие, поглощающее электромагнитные волны, как важное средство поглощения радиолокационных волн имеет широкий спектр применения. Поскольку в природе мало материалов, способных реагировать на терагерцовую частоту, и поскольку существует нехватка эффективных источников и детекторов терагерцового диапазона, эффективное управление терагерцовыми волнами по-прежнему остается большой проблемой.

В последнее время графен был продемонстрирован в качестве жизнеспособной альтернативы при реализации ТГц-поглотителей из-за его высокого ТГц-поглощения и устойчивости поверхностной проводимости. Рассматривается метод, основанный на создании материалов с широким диапазоном регулируемых электрических и магнитных свойств: проводящие полимеры (полианилины), слоистый нанографит, наноструктурированные гранулированные композиты.

1. Материалы для исследований

Полианилин (PANI). Основная проблема PANI заключается в том, что он плохо растворим в большинстве распространенных растворителей, что затрудняет экспериментальные исследования и ограничивает его промышленное использование. Матричная полимеризация анилина, нейтрализованного полимерными кислотами, имеет первостепенное значение как способ получения растворимых материалов, сочетающий электрофизические свойства полианилина (PANI) и механические свойства полимерных материалов. Мы использовали поли(2-акрил-амино-2-метил-1-пропан) сульфокислоту (PAMPSA) [2], отличающуюся регулярным распределением сульфокислотных групп вдоль основной цепи макромолекул. Предполагалось, что при протонировании анилина вышеуказанными поликислотами образующиеся макромолекулы PANI будут располагаться вдоль макромолекул поликислот и образовывать двухцепочечную макромолекулярную структуру интерполимерного комплекса. В этом случае конформации макромолекул поликислоты и PANI изменяются для подгонки друг к другу. Синтез проводили при комнатной температуре при последовательном смешивании растворов PAMPSA, анилина и персульфата аммония в воде. Соотношение PAMPSA к анилину в реакционной смеси составляло 1:1 моль-единица/моль, а анилина к окислителю – 1:1.25 моль/моль. Концентрация анилина и PAMPSA в реакционной смеси 0.034 М/л. Проводящая форма соли эмеральдина (ES) может быть получена окислительным легированием лейкоэмеральдинового основания (LB) или протонированием (EB). Электропроводность пленки определяли по полианилину, синтезированному методом темплатного синтеза с PAMPSA, который отжимали на прозрачном стеклянном электроде ИТО из водного раствора при 3500 об/мин.

Ферриты. В данном исследовании использовались ферриты производства Ярославского ОАО «Феррос». Ферриты бария использовались в виде небольших намагниченных шариков диаметром 3 мм и в виде порошка с дисперсией 30 мкм.

Производные графена. Среди многочисленных способов получения графена методы эксфолиации отличаются низкой стоимостью и технологической простотой процесса. Процесс эксфолиации имеет несколько смысловых значений: отшелушивание, расслоение, отслоение. К существующим методам эксфолиации относятся: СВЧ-обработка, отрывание скотчем, размол в шаровых мельницах, ультразвуковая обработка углерода в жидкой фазе и другие. Их классифицируют как физические методы, которые дают продукты высокого качества, но с малыми выходами (менее 5%), а также с низким латеральным размером чешуйки графена, менее 1 мкм.

Химическая эксфолиация, обычно ассоциируемая с методом Хаммерса для синтеза оксидов графена, – достаточно гибкий технологический метод с хорошим выходом продукта. Сущность метода – диффузия ионов из раствора

в межслойное пространство графитовых слоев под действием электрического поля. И катодный, и анодный потенциалы способны продвигать «гостевые» ионы, которые в дальнейшем осуществляют структурную деформацию в графите. Как правило, отслаивание графита выполнялось в двухэлектродной системе, при этом в качестве рабочих анодов использовалась графитовая фольга (коммерческая графитовая фольга Graflex РФ), а платиновая фольга – в качестве противоэлектродов. Чтобы избежать коротких замыканий (соединений между графитовой и Pt-пленками) во время отслаивания, графитовые пленки были свернуты в виде стержней. Пленки Pt располагали параллельно графитовым электродам на фиксированном расстоянии 2 см. В качестве электролита использовался сульфат аммония (3.0 М) в деионизованной воде. Процесс проводился при потенциале 10 В. Когда отслаивание было завершено, взвешенные графеновые листы собирали с помощью мембранного фильтра из ПТФЭ толщиной 0.2 мкм и промывали поочередно дистиллированной водой и этанолом путем вакуумной фильтрации. Темно-серый продукт был диспергирован в N, N-диметилформамиде (DMF) с помощью мягкой обработки ультразвуком (15 мин). Эта гомогенная суспензия выдерживалась в течение 12 часов после приготовления, чтобы осадить крупные хлопья. Графеновые листы затем переносили на подложку Si/SiO₂ с использованием метода Ленгмюра–Блоджетт. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) с помощью электронных микроскопов Supra-40 и Quanta 300i были использованы для изучения морфологии хлопьев графена на поверхности SiO₂, размера сотен микрометров и содержания углерода и кислорода в образце. Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью спектрометра ENSPECTRR532. Анализ порошковых образцов продуктов эксфолиации методом рентгеновской дифракции проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М.

ИК-Фурье-спектроскопия. На рис. 1 отображены ИК-спектры исходной фольги (внизу) и продукта эксфолиации графита. Интенсивные полосы в области выше 3600 см⁻¹ связаны с колебаниями O–H свободной воды, 3600–2700 см⁻¹ с O–H гидроксилсодержащими соединениями с межмолекулярными

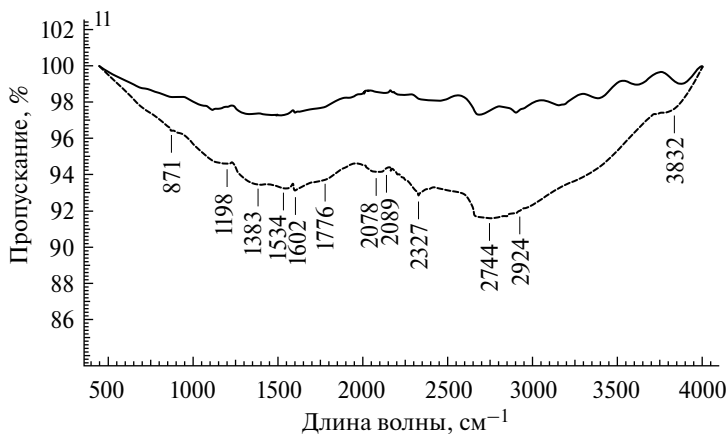


Рис. 1. ИК-спектры исходной фольги (внизу) и продукта эксфолиации графита

водородными связями, $1700\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$. Ряд дополнительных полос может быть отнесен к метиленовым фрагментам $\text{CH}_2 - 2921\text{ см}^{-1}$, сульфонильные группы $\text{SO}_2 - 1424\text{ см}^{-1}$ [3]. Графит характеризуется теми же полосами поглощения за исключением карбонильных и сульфонильных.

Рентгеновская дифракция. На рис. 2а представлена дифрактограмма исходной фольги и продукта эксфолиации.

Межплоскостное расстояние d_{001} получается по закону Брэгга

$$2d_{001} \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

где $n = 2$ – порядок дифракции; θ – угол Брэгга для гексагонального графитового пика (002); $\lambda = 0.154185\text{ нм}$ – длина волны $\text{CuK}\alpha 1$. Средний размер когерентно дифрагирующих доменов L_c определяется по формуле Шеррера

$$L_c = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (2)$$

Здесь β – скорректированная полная ширина в половине максимума пика (002). Чтобы определить β , мы используем следующую формулу:

$$\beta^2 = B^2 - b^2, \quad (3)$$

где B – FWHM пика (002) образца графита, а b – FWHM стандартного материала при том же угле дифракции. В расчетах учитывались как экспериментальные FWHM дифракционных пиков графита, так и корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{NIST-1976a}$, причем последний использовался в качестве нашего стандарта. Количество слоев N_c вдоль оси «с» определяется как

$$N_c = 2L_c/d_{001}. \quad (4)$$

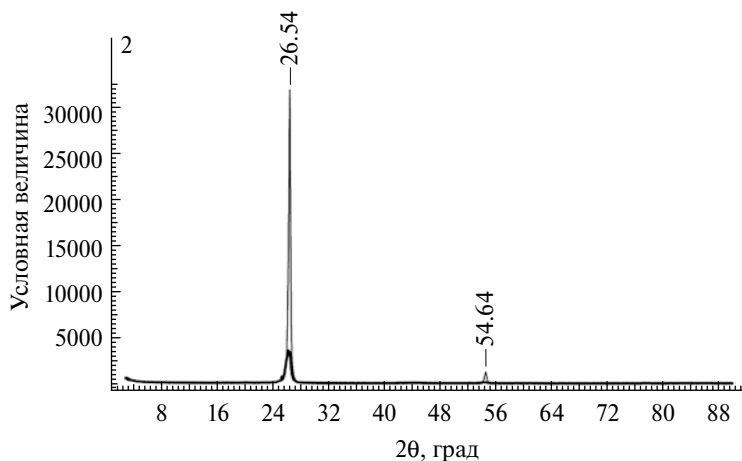


Рис. 2а. Дифрактограмма исходной фольги (вверху) и продукта эксфолиации

Как отмечалось ранее [4], количество слоев кристаллитов N_c , определенное по формуле (4) вблизи пика $2\Theta \approx 26^\circ$, содержащего как 2H (002), так и 3R (003), может содержать ошибки, которые трудно точно исправить. Тем не менее образцы как графитовой фольги, так и отслаивающихся образцов содержат десятки слоев графена и в их составе присутствуют как фазы 2H, так и фазы 3R. На основе классификации, предложенной редакционной коллегией журнала «Углерод», образцы отслаивающегося графита, содержащие более 10 слоев, могут быть отнесены к нанографитам. Определение, согласно методу [4], количества слоев графена в кристаллите по данным дифрактограммы составило 15. Это позволяет классифицировать продукт как нанографит.

КР-спектроскопия. На рис. 2б показан спектр комбинационного рассеяния фольги и продукта эксфолиации. Полоса 2D (или G) также определяется атомами углерода sp^2 в виде одиночного пика или мультипликативной структуры в диапазоне $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Чувствительность 2D-пика к деталям структуры sp^2 делает эту полосу мощным индикатором для определения количества слоев графена в пучке. Уравнение (5) [5, 6], полученное для определения плотности дефектов n_D , или, другими словами, расстояния между дефектами кристаллической решетки графена, в зависимости от энергии возбуждающего излучения используется в видимом диапазоне, где лазерное возбуждение используется в пересчете на длину волны в нм. Для лазера с длиной волны 532 нм плотность дефектов n_D может быть представлена уравнением (5). Для сотовой идеальной решетки количество атомов углерода выражено величиной n_C (6), если мы нормализуем количество дефектов в уравнении (5) на n_C , мы можем получить концентрацию дефектов на мм^2 в миллионных долях (промилле). Это соотношение обозначается в литературе как I_D/I_G , или $I(D)/I(G)$:

$$n_D = (2.4 \times 10^{22}) / \lambda_{\text{Laser}}^4 \times (I_D/I_G); \quad (5)$$

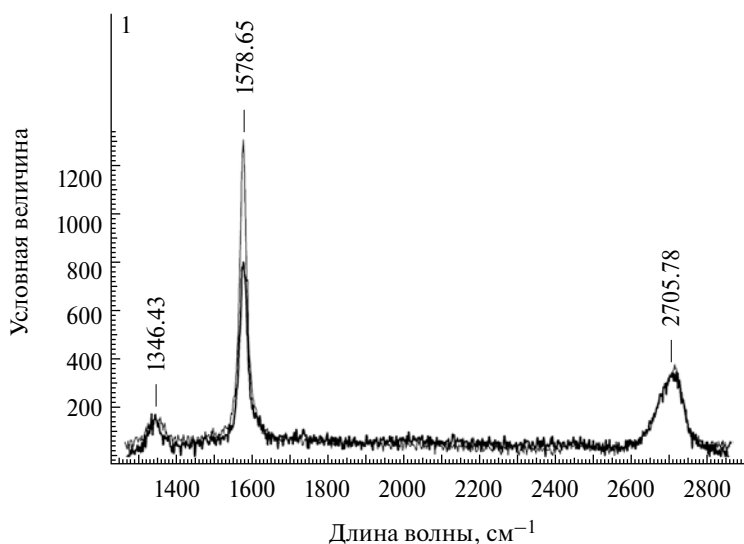


Рис. 2б. Спектр комбинационного рассеяния исходной фольги (вверху) и продукта эксфолиации

$$n_C = 3.82 \times 10^7 (\mu^{-2}). \quad (6)$$

Согласно способу [6], дефект n_D/n_C , выраженный в миллионах частей на миллион, представляет собой незначительное значение в 18 частей на миллион/ $\mu\text{км}^2$, который характеризует процесс как незначительно дефектный.

Получение СВЧ-поглощающих покрытий. В качестве мишени использовалось стекловолокно в форме равнобедренного треугольника с ребром длиной 300 мм, толщиной 0.8 мм, площадью $\sim 390 \text{ см}^2$ и массой 33 г. Покрытие наносилось насыпью и кистью, в виде нескольких слоев с последовательной сушкой в сушильном шкафу при температуре 80 °С. В качестве связующего вещества 30% (по сухому остатку) использовали водный раствор поливинилацетатной эмульсии ДФ50/5Х. Диспергирование твердых веществ в эмульсии осуществляли с использованием лабораторного механического диспергатора в течение 20 мин. При необходимости эмульсию разбавляли деионизированной водой. В случае образца 2 (табл. 1) для улучшения смачивания использовали синтанол 10 в концентрации 1 мас. %. Толщина покрытий составляла 50–170 мкм.

Таблица 1. Типы полимерных матриц, наполнителей, размеры частиц и их поглощающие свойства

№ п/п	Структура	Размеры частиц наполнителей	Плотность покрытия, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot 10^{-3}$	Потери на отражение (дБ) на частоте 10 ГГц	Поглощенная энергия, %
1	Феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Феррит бария 3 мм (шары)	94	–14.3	96.3
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1:1 по массе к 30% эмульсии)	Феррит бария 30 мкм (порошок)	10	–11.2	92.4
2	Нанографит 1:1 по массе к 30% эмульсии, 0.1% Синтанол-10	Нанографит 10–100 мкм, толщина $12 \pm 3 \text{ нм}$	4.7	–14.4	96.4
3	Алюминиевый порошок РАР2 1:1 по массе к 30% эмульсии	Алюминиевый порошок 20–30 мкм	4.6	–11.8	93.4
4	PANI (эмеральдиновая соль, сульфокислоты)	Полианилин 27–29 нм	3.7	–13.3	95.3
5	Гибкий сверхширокополосный радиопоглощающий материал на основе наноструктурированного ферромагнитного микропровода [9]	JSC «CDBRPM» МРПК-1Л	10	–17	98

Измерения. Микроскопическая морфология наноструктурированных графитированных полимерных композитов и поперечное сечение полимерной матрицы, заполненной GNs, были выполнены с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM, Supra-40). Частицы полианилина имеют структуру, похожую на «малину»: мелкие зерна имеют размер 27–29 нм, крупные «ягоды» – 150–160 нм. Рентгеновская дифрактометрия наших образцов графитовой фольги и продуктов электрохимического отслаивания выявила наличие двух кристаллографических фаз: гексагональной 2H и орторомбической 3R. Рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия показали, что отслаивающиеся образцы графита содержали кристаллиты практически вдвое меньшего нормального размера, которые имели по 30–50 слоев графена в каждом и могли быть классифицированы как нанографиты.

2. Результаты исследований

Портативный радар использовался для изучения поглощающих свойств электромагнитного излучения. Радиолокационный сигнал был обработан с использованием метода последовательной фильтрации. Согласованная фильтрация предполагает нахождение отклика фильтра в виде свертки входного сигнала радара $x(t)$ и импульсной характеристики фильтра $h(t_0 - t)$, соответствующего сигналу зондирующего радара. При такой обработке выходного сигнала согласованного фильтра (SF) $z(t)$ достигается максимальное отношение сигнал/шум за счет накопления полезной энергии сигнала и подавления внеполосного шума. Для подавления возможных помех могут быть использованы дополнительные меры [2]. Испытуемый образец (мишень) располагался таким образом, чтобы находиться в зоне Фраунгофера (дальнее поле) на расстоянии от двух пар широкополосных радиолокационных антенн с круглой апертурой 5 см и полушириной луча 20° . Измерения отражения проводились при углах падения 0° , 60° , 120° к нормали. Для каждого образца значения были усреднены по 100 параллельным сигналам; полученные данные были усреднены еще по 32 поляризациям и по 3-м углам падения. Затем данные были нормализованы по среднему значению отражения образца стеклопластиковой подложки без поглощающего покрытия.

Взаимосвязь между толщиной, проницаемостью и частотой минимальных потерь на отражение можно объяснить с помощью следующего уравнения:

$$f_m = \frac{C}{2\pi\mu d}, \quad (7)$$

где f_m – частота согласования с минимальными потерями на отражение; C – скорость света; d – толщина образца; μ – мнимая часть магнитной проницаемости. Таким образом, из уравнения (7) легко определить, что частота согласования f_m смещается в сторону более низкой частоты с увеличением толщины образца [7]. Наноматериалы, обладающие новым механизмом поглощения волн, приводят к значительному поглощению электромагнитных волн в диапазоне ГГц с эффектами малого размера, анизотропии поверхности и формы. Согласно уравнениям собственного резонанса [8],

$$f_r = \gamma H_a / 2\pi; \quad (8)$$

$$H_a = \frac{4|K_1|}{3\mu_0 M_S}; \quad (9)$$

$$K = \frac{\mu_0 M_S H_c}{2}, \quad (10)$$

где f_r – резонансная частота; γ – гиромагнитное отношение; H_a – поле анизотропии; K – коэффициент анизотропии; μ_0 – проницаемость вакуума ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{А}^{-2}$); H_c – коэрцитивная сила; M_S – намагниченность насыщения. Из уравнений видно, что высокая энергия анизотропии связана с высоким коэффициентом анизотропии, а увеличение анизотропной энергии вызывает увеличение собственной резонансной частоты. Следовательно, можно настроить резонансную частоту путем изменения поля анизотропии магнитных частиц.

Считается, что энергия анизотропии материалов малого размера, особенно в нанометровом масштабе, была бы значительно увеличена из-за увеличения анизотропного поля поверхности, вызванного эффектом малого размера. В результате нанографитовое покрытие имеет коэффициент отражения мощности –14.4 дБ. Это значение близко к значению материала МРПК-1Л (–17 дБ) [9]. Но преимущество наноструктурированных гранулированных композитов, в частности нанографита, заключается в том, что толщина покрытия и вес меньше, чем у конкурентов, при той же степени отражения и поглощения электромагнитных волн.

Выводы

Показано, что на основе гранулированных наноструктур можно создавать материалы с комплексными магнитными и диэлектрическими свойствами в несколько раз выше, чем у традиционных ферритовых магнитных материалов. Эти материалы могут стать основой для создания эффективных широкополосных поглотителей электромагнитных волн толщиной в сотни микрон.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К. А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003. Некоторые экспериментальные результаты были получены на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктуры» при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ресурс доступа: http://www.en.wikipedia.org/Potential_applications_of_graphene
2. *Saveliev D., Grushevski E., Savinski N., Soloviev M., Turov V., Krenev V.* The electromagnetic absorbers based nano – structured granular polymer-composites at gigahertz frequencies // J. Phys. Conference Ser. 2021. 2086. 012064.
3. *Soloviev M. E., Raukhvarber A. B., Savinski N. G., Irzhak V. I.* Simulation and synthesis of graphene oxide from expanded graphite // Russian J. General Chem. 2017. Vol. 87 (4). P. 805–811.

4. *Savinski N. G., Melesov N. S., Parshin E. O., Vasiliev S. V., Bachurin V. I., Churilov A. B.* Analyzing products of the electrochemical exfoliation of graphite via Rutherford backscattering and X-Ray diffractometry // *Bulletin of the Russian Acad. Sci. Phys.* 2020. Vol. 84 (6). P. 732–735.
5. *Grushevski E., Saveliev D., Mazaletski L., Savinski N., Puhov D.* The scalable production of high-quality nanographite by organic radical-assisted electrochemical exfoliation // *J. Phys. Conference Ser.* 2021. 2086. 012014.
6. *Saveliev D. N., Grushevski E. A., Savinski N. G., Smirnova M. A., Mazaletsky L. A., Bachurin V. I., Churilov A. B.* Electroporetic deposition of nanographite films and their investigation by the methods of structural analysis // *Bulletin of the Russian Acad. Sci. Phys.* 2022. Vol. 86 (5). P. 667–673.
7. *Mohd F., Idris I., Hashim M., Abbas Z., Nazlan R., Ibrahim I.* Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies // *J. Magnetism and Magnet. Mater.* 2016. Vol. 405. P. 197–208.
8. *Kong J., Liu J., Wang F., Luan L., Itoh M., Machida K.* Electromagnetic wave absorption properties of Fe_3O_4 octahedral nanocrystallines in gigahertz range // *Appl. Phys.* 2011. Vol. 105. P. 351–354.
9. Ресурс доступа: <http://www.ckbrm.ru> electromagnetic wave absorber PatentRU2322735C1.