

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа, 79 с., 37 рис., 1 таб., 72 источника, 3 приложения.

### ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Работа посвящена получению и исследованию электрофизических свойств тонкопленочных структур полимерных нанокомпозигов с углеродными нанотрубками (УНТ) и состоит из трех глав.

В первой главе представлен обзор способов получения и основных свойств полимерных композитных материалов с УНТ и пленочных структур на их основе. Рассмотрены варианты, возможности и перспективы применения нанокомпазитных полимерных материалов и пленочных структур с УНТ в микроэлектронике и радиотехнике.

Во второй главе описана технология и оборудование для получения пленочных структур полимерных нанокомпозигов с УНТ. Представлены результаты разработки экспериментальной установки для получения пленочных нанокомпазитных структур с различным процентным содержанием УНТ способом центрифугирования. Разработана электрическая принципиальная схема, рассчитаны и подобраны необходимые компоненты устройства управления центрифугой. Приведены результаты апробации установки получения пленочных нанокомпазитных структур на основе поливинилового спирта с УНТ, а также методика формирования металлических контактов.

В третьей главе описан экспериментальный измерительный комплекс для исследования электрофизических свойств тонкопленочных структур. Приведены результаты экспериментального исследования вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик пленочных структур поливинилового спирта с УНТ на кремниевой подложке в диапазоне температур. Обсуждаются механизмы тококопрохождения в исследованных структурах.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение.....	5
Глава 1. Пленочные структуры на основе полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками в современной микроэлектронике.....	7
1.1 Полимерные нанокомпозиты с углеродными нанотрубками: виды, свойства, применение.....	7
1.2 Примеры применения пленочные структуры на основе полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками в радиоэлектронике.....	11
1.3 Получение и функционализация углеродных нанотрубок.....	15
1.4 Оборудование необходимое в подготовке материалов для получения тонкопленочных структур с включением углеродных нанотрубок.....	18
1.5 Существующие методы получения пленочных структур.....	20
1.5.1 Методы нанесения тонкопленочных структур.....	20
1.5.2 Метод нанесения покрытия погружением.....	22
1.5.3 Метод центрифугирования.....	23
1.6 Оборудование для получения тонкопленочных структур.....	28
1.7 Выводы.....	30
Глава 2. Разработка экспериментальной установки для получения пленок.....	32
2.1 Структурная схема экспериментальной установки и ее основные компоненты...	32
2.2 Разработка электрической принципиальной схемы усилителя экспериментальной установки.....	36
2.3 Апробация технологии получения тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок.....	42
2.3.1 Методика подготовки материалов для изготовления пленок.....	42
2.3.2 Методика получения тонкопленочных структур.....	43
2.4 Выводы.....	45

Глава 3. Электрофизические характеристики полимерных тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок.....	46
3.1 Измерительный комплекс для исследования электрофизических характеристик пленок.....	46
3.2 Образцы тонкопленочных структур поливинилового спирта с углеродными нанотрубками.....	48
3.3 Электрофизические характеристики тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок на подложках из стекла с напылением слоя индий-олово(ИТО).....	50
3.4 Электрофизические характеристики тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок на кремниевых подложках.....	52
3.5 Выводы.....	60
Заключение.....	62
Список используемых источников.....	65
Приложение А Текст программы микроконтроллера для управления вращением электродвигателя.....	73
Приложение Б Вакуумный универсальный пост ВУП-5.....	75
Приложение В Микроинтерферометр Линника МИИ-4.....	78

## ВВЕДЕНИЕ

Основными технологическими способами получения полимерных композитов в течении длительного времени было механическое смешивание наполнителя и полимерной матрицы. Полимерное наполнение – химическая прививка катализатора или инициатора к поверхности наполнителя с последующей полимеризацией или сополимеры мономеров на этих поверхностях - возможно открывает новую грань в создании композитов. Развитие технологии композитных полимерных материалов в настоящее время определяется научными исследованиями полимерных материалов, так как проблема взаимодействия наполнителя и матрицы очень неоднозначна. Современный человек сталкивается с полимерными материалами не только в технике, но и в повседневной жизни, поэтому знание главного свойства этих материалов и возможность их правильного использования постепенно становятся необходимыми для большего числа людей.

Полимерные композиты с углеродными нанотрубками (УНТ) обладают рядом уникальных электрофизических и физико-механических свойств, позволяющих как создавать новые элементы электроники, так и улучшать характеристики существующих, таких как датчики давления, суперконденсаторы, органические светодиоды и т.д.

Наиболее перспективными для создания элементов микроэлектронной сенсорики являются тонкопленочные структуры полимерных нанокомпозитов с УНТ. В таких структурах в наибольшей степени должны проявляться особенности распределения и ориентации УНТ в полимерной матрице. Исследование влияния этих особенностей на электрофизические характеристики пленочных нанокомпозитных структур с УНТ позволит дополнить и развить модели токопротекания и релаксации проводимости таких структур при их статическом и импульсном механическом, оптическом или электрическом возбуждении, и определить возможности повышения чувствительности сенсоров на основе таких структур к различным

воздействиям. Возможность использования нанокomпозитов с углеродными наноструктурами (фуллерены, графен, УНТ) в электронике представляет большой научный и практический интерес в течение трех последних десятилетий.

Однако связь характеристик таких пленочных структур с концентрацией, распределением и ориентацией УНТ в полимерной матрице остается недостаточно изученной.

Работа направлена на получение и исследование электрофизических свойств тонкопленочных структур полимерных нанокomпозитов с УНТ.

# **1 Пленочные структуры на основе полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками в современной микроэлектронике**

## **1.1 Полимерные нанокомпозиты с углеродными нанотрубками: виды, свойства, применение.**

По определению композитный материал это двух и более фазные составные материалы с чёткой межфазной границей системы, содержащие усиливающие элементы (волокна, пластины, частицы) с различными соотношениями длины с сечением (что приводит к эффекту усиления), погружённые в матрицу. Отличают характерные признаки композитных материалов, такие как состав композита, формы элементов и их распределение в матрице, которые заранее определены. Композитный материал будет иметь отличительные свойства, чем каждый их компонентов по отдельности. В композитных материалах выделяется несколько основных понятий:

– матрица – это компонент, в который обладает непрерывностью по всему объекту будущего композитного материала. В качестве матрицы могут использоваться металлы, керамики, органические и неорганические материалы.

– наполнитель – это компонент введение, которого в матрицу изменит ее характеристики.

Композиционные материалы могут классифицироваться по ряду признаков, например, по природе матрицы и наполнителя:

- полимерные
- металлические
- минеральные

По характеру взаимодействия упрочнителя с матрицей различают [1]:

- активные;
- инертные.

По геометрической составляющей наполнителя композиты делятся на три основные группы [2]:

– нульмерные наполнители, когда размеры которых в трех измерениях имеют одинаковый порядок;

– одномерные наполнители, когда один из размеров значительно больше двух других;

– двумерные наполнители, когда размеры которых значительно больше третьего.

Также выделяют три группы композиционных материалов, которые делятся в зависимости от расположения наполнителя в их составе. При одноосном (линейном) расположении наполнителя состав композиционного материала напоминает состав волокон или нитей, расположенных параллельно друг другу в матрице [2]. При таком расположении можно использовать как нульмерный, так и одномерный наполнитель. Одномерный расположен параллельно друг другу, а нульмерный, так что расстояние между ними вдоль одной оси намного короче, чем две другие [3]. В этом случае содержание наполнителя составляет от 1 до 5% (объем) [4].

При двухосном или плоскостном расположении наполнителя в матрице в виде волокон, пучков нитевидных кристаллов, в параллельных плоскостях [2]. При таком расположении возможно использование любой формы наполнителя, который находится в параллельных плоскостях [3]. При этом расстояние между нульмерными и одномерными наполнителями в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нульмерного наполнителя его содержание доходит до 15 – 16 % (об.). Одномерные наполнители в пределах каждой плоскости расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям – под различными углами. При использовании двумерного наполнителя они параллельны друг другу [4].

В случае трехосного (объемного) расположения наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении [2]. При таком расположении используются нульмерные и одномерные наполнители, которые равномерно распределены во всех трех направлениях [3].

Содержание нульмерного наполнителя может превышать 15 – 16 % (об.) [4].

По назначению композиционные материалы разделяются на [1]:

- конструкционные;
- инструментальные;
- электротехнические и др.

Механические свойства композитного материала во многом зависят от взаимодействия полимерной матрицы и армирующих элементов, то есть величины адгезии. Естественно, чем больше адгезия полимерной матрицы к вооружающим элементам, тем больше сопротивление соединения. Кроме того, для получения материала, состоящего из полимеров с заданными механическими, химическими, диэлектрическими или термическими свойствами, необходимо было ввести определённое количество изменяющей начинки в матрицу полимеров.

В работе [5], для того чтобы понять и объяснить процессы, происходящие при введении в наполнителя полимеры, используются эпоксидные смолы. Они являются довольно удобными модельными объектами в связи с тем, что до полимеризации они являются текучими, имеют оптимальные линейные свойства и низкую усадку и являются диэлектриками. Как показали результаты исследований, проведенных в работе [6], углеродные нанотрубки участвуют в отверждении эпоксидных смол и формировании структуры полимерной матрицы, влияя тем самым на изменение электрофизических характеристик полимерных композитов. На структуру и свойства готового полимерного композита с упрочняющей нановолоконной фазой влияет выбор эффективного метода введения углеродных нанотрубок в матрицу, обеспечивающий равномерное распределение нанотрубок в полимере, а также оптимизация изготовления форм для заливки [5]. Задача разработки метода эффективного введения углеродных нанотрубок в матрицу была решена в работе [7]. Так как вязкость пластифицированных полимеров превосходит, вязкость низкомолекулярных соединений, а наноразмерные наполнители имеют



довольно большую удельную поверхность, то полимерные нанокомпозиты характеризуются сильной зависимостью вязкости от концентрации наполнителя. Для снижения вязкости используют любые летучие растворители (например, ацетон) [8] или полимеризацию проводят после смешивания компонентов, как описано в работе [9]. В работе [7] был разработан метод получения полимерных композитов с высокими показателями содержания наполнителя, основанный на переходе коллоидного раствора тонкодисперсного стеклообразного полимера в пластификаторе в гель. В результате из-за высокой концентрации углеродных нанотрубок были получены композиты, электропроводность которых в 50 раз превышает электропроводность композитов с неориентированными углеродными нанотрубками. Одна из наиболее весомых задач, согласно [5], образующаяся при создании композитов, связана с потребностью равномерного рассредотачивания углеродных нанотрубок в матрице. Углеродные нанотрубки с высочайшей поверхностной энергией показывают повышенную тенденцию к слипанию (слипанию) и образованию конгломератов. Величина конгломератов может достигать сотен микрометров. В этом случае эффект улучшения электрофизических характеристик материала матрицы, характерный для равномерно распределенных углеродных нанотрубок, не достигается. Это негативно воздействует на электрофизические свойства полученного композита. Впрочем, исследования [5] обосновывают, что использование ультразвуковых колебаний гарантирует равномерное распределение углеродных нанотрубок в эпоксидной смоле.

Композитные материалы на основе полимеров, содержащие наноразмерные наполнители, широко используются, но как правило, полимеры имеют повышенный коэффициент теплового расширения, что ограничивает их использование в паре с другими материалами. Одним из способов снижения теплового расширения полимеров является введение в них наполнителей - это позволяет снизить коэффициент теплового

расширения примерно в 5 раз. В связи с вышеизложенным были проведены исследования, описанные в [10], и было обнаружено, что уменьшение адгезии на границе раздела «полимерная матрица - наполнитель» приводит к увеличению коэффициента теплового расширения, уменьшению относительной доли межфазных областей, а также увеличение модуля упругости композита. Получены также результаты, которые убедительно свидетельствуют о том, что параметры межфазных слоев, образующихся в полимерных композитах (на границах контакта «матрица - наполнитель»), играют важную роль в формировании физико-механических свойств последних. Помимо коэффициента теплового расширения введение углеродных нанотрубок в матрицу полимерного материала меняет другие его характеристики. Например, авторы [11-13] отметили, что использование связующих, модифицированных FCNT, приводит к увеличению прочности на растяжение при межслойном сдвиге из РСМ на 20 ... 46%, а при разрушении - на 40 ... 80%. коэффициент вязкости. Согласно [14, 15], эти изменения можно объяснить увеличением физико-механических характеристик связующего.

В то же время характеристики полимерных композитов, которые определяются свойствами упрочняющего наполнителя (модуль Юнга и предел прочности), не изменились. Увеличение модуля Юнга на 20 ... 35% и прочности на разрыв ПКМ на 5 ... 11% было показано в [16, 17], авторы которых использовали связующие, модифицированные углеродными нанотрубками, функционализированные аминогруппы. Как показывают результаты исследований [16], возможной причиной этих эффектов является каталитическое воздействие УНТ на ход реакции отверждения в эпоксидных композициях.

## **1.2 Примеры применения пленочные структуры на основе полимерных нанокompозитов с углеродными нанотрубками в радиоэлектронике**

В области полимерной электроники первые исследования на композитах с включением УНТ, начались в конце прошлого века. В работе

[18] наблюдались фотоэлектрические эффекты, возникающие в результате фотоиндуцированного переноса заряда на границе раздела между пленкой проводящего полимера n-типа и пленкой фуллерена C<sub>60</sub> p-типа, хотя эффективность такого преобразования была слишком низкой (менее 1%). Однако эффективность преобразования была значительно улучшена (~6%) благодаря использованию УНТ, действующих в качестве акцепторов электронов в матрице полимера [19]. Эффективность преобразования осталась по-прежнему небольшой по сравнению с неорганическими системами, но простота обработки и низкая стоимость изготовления показали перспективность композитов Полимер/УНТ для фотоэлектрических приборов в будущем.

Так первыми электронными приборами на основе полимеров, достигшего уровня промышленного производства, стали органические светоизлучающие диоды (OLED). Задача сегодняшнего дня сводится к созданию приборов с высокой яркостью свечения. Недавняя работа показывает, что ОУНТ, диспергированные в поли-(м-фениленвинилен-со-2,5-диэтокси-п-фениленвинилен) (PmPV, дырочная проводимость), действуют как центры захвата дырок в двойном органическом светоизлучающем диоде (DE-OLED) [19]. Устройства, изготовленные без ОУНТ, имеют максимум излучения при 600 нм, в то время как добавление небольшого количества ОСНТ усиливает эмиссию в зеленой области. Сдвиг в спектре излучения указывает на то, что ОУНТ в матрице PmPV действуют как материал, захватывающий дырки, что вызывает смещение области рекомбинации из слоя Alq<sub>3</sub>, легированного нильским красным красителем, в композитный слой PmPV. Было также обнаружено, что добавление УНТ в проводящий полимер модифицирует электронные свойства полимерного композита. Например, OLED, изготовленные из полимеров с дырочной проводимостью показывают изменения в электролюминесценции, фотолюминесценции и вольт-амперных характеристиках. Модификация электронной структуры

композита происходит из-за захвата дырок ОУНТ и взаимодействия между ОУНТ и композитом.

Введение УНТ в полимерную матрицу улучшает электропроводность, обеспечивая возможность применения в качестве активных материалов для емкостного накопления энергии и вторичных батарей [20,21]. Например, используя композит МУНТ в качестве активного электрода для сборки суперконденсатора, в работе [22] сообщалось о значительном увеличении емкости с 50 до 180 Ф/г, что демонстрирует синергетический эффект двух компонентов композита.

Графеновые плоскости считаются полупроводниками с нулевой шириной запрещенной зоны; энергетические уровни  $\pi$ -электронов пересекают уровень Ферми на концах зоны Бриллюэна, образуя поверхность Ферми из 6 точек. При комнатной температуре графены проявляют металлический характер, потому что электроны могут легко переходить из валентной зоны в зону проводимости. Впрочем, они могут вести себя как полуметаллы по причине низкой электронной плотности на уровне Ферми (на три порядка ниже чем свойственно металлам). Сворачивание графенов в бесшовные цилиндры создает периодические граничные условия вдоль окружности, позволяя иметь ограниченное число волновых векторов в радиальном направлении, перпендикулярно оси углеродных нанотрубок. В случае если эти векторы пересекают край зоны Бриллюэна и, значит, поверхность Ферми, углеродных нанотрубок считаются «металлическими» [23].

Плотность тока у ОУНТ теоретически может достигать  $10^9$  (по некоторым данным – даже  $10^{13}$ ) А/см<sup>2</sup>, что на много порядков выше, чем у известных проводников и сверхпроводников. Бездефектные МУНТ, как показано экспериментально, допускают плотность тока до  $10^7$  А/см<sup>2</sup>, а при использовании контактов из Au и Ga до  $2 \cdot 10^8$  А/см<sup>2</sup>. Электропроводность МУНТ, даже если они имеют мало дефектную структуру, определяется в основном свойствами их внешнего слоя [24].

Во многих экспериментальных исследованиях [25-27] отмечается, что применение УНТ как проводящего наполнителя в полимерной матрице приводят к очень низким порогам концентраций УНТ, при которых начинается заметное токопрохождение, в отличие от теоретических значений, предсказываемых теорией перколяции [28]. Так, заметная проводимость в диэлектрической матрице полимера наблюдается уже при концентрациях УНТ От 0,0001 до единиц процентов, в то время как теория перколяции предсказывает значения порядка 16% [29]. Это позволяет управлять электрическими свойствами изначально диэлектрических полимеров в широких пределах при небольших возмущениях объемных физических свойств, таких как прочность и гибкость.

Газовые датчики, изготовленные из нанокompозита полипиррол (PPy)/ОУНТ, показали чувствительность выше, чем просто из PPy. Улучшение объясняется эффектом увеличения удельной площади поверхности и анионного легирования в матрице PPy. Аналогично показано улучшение чувствительности к газу в композитах полианилин (PANi)/ОУНТ [30].

Для биосенсорных применений было продемонстрировано, что полимерные нанокompозиты с УНТ очень привлекательны в качестве транзьюсеров (устройство, преобразующее отклик распознающего элемента в измеряемый сигнал), поскольку они обеспечивают лучший перенос электронов и обеспечивают более быстрый ионный массоперенос [31]. Для управления функциональными свойствами полимерных композитов с УНТ посвящено большое число работ [32,33].

Основная часть указанных выше работ посвящена исследованию свойств объемных нанокompозитных материалов, тогда как особенности распределения и ориентации УНТ должны проявляться в большей степени в тонкопленочных структурах полимерных нанокompозитов [26], которые являются перспективными структурами для разработки элементов микроэлектронной сенсорики [27].

Проявление этих особенностей на электрофизических и оптических характеристиках пленочных структур полимерных нанокомпозитов с УНТ исследованы недостаточно. Это относится, в частности, к механизмам токопротекания и релаксации проводимости пленочных нанокомпозитных структур при их статическом и импульсном механическом, оптическом или электрическом возбуждении, а также к оптическим свойствам таких пленочных нанокомпозитных структур.

### **1.3 Получение и функционализация углеродных нанотрубок**

Открытие углеродных нанотрубок дало мощный толчок для проведения множества исследований как по изучению электрофизических характеристик углеродных нанотрубок, так и по поиску областей для их дальнейшего применения [34]. Электрофизические характеристики углеродных нанотрубок к настоящему времени во многом изучены. Повышенный интерес к этим материалам обусловлен большим набором уникальных свойств, которые позволяют применять углеродные нанотрубки в разных сферах науки и техники [35,36]. Они являются многообещающими компонентами многих современных полимерных нанокомпозитных материалов. Уникальная структура УНТ обеспечивает им рекордные механические, электрические, тепловые и магнитные свойства [37-40]. Эти качества углеродных нанотрубок с учетом, что их диаметр составляет несколько микрон, обуславливают возможность создания нанокомпозитных материалов, которые будут способствовать созданию суперконденсаторов, сенсоров, органических светодиодов, различных датчиков-детекторов, солнечных элементов микроэлектронной сенсорики. Свойства унт зависят от хиральности и количества слоев. Углеродные нанотрубки могут выступать как армирующий элемент в матрице, так и проводниковым наполнителем. Внедрение углеродных нанотрубок позволяет повысить электрофизические показатели начальных материалов.

Углеродные нанотрубки представляют собой длинные цилиндры, в которых атомы углерода связаны ковалентно. Они могут быть классифицированы как одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) или многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), их вид представлен на рисунке 1.

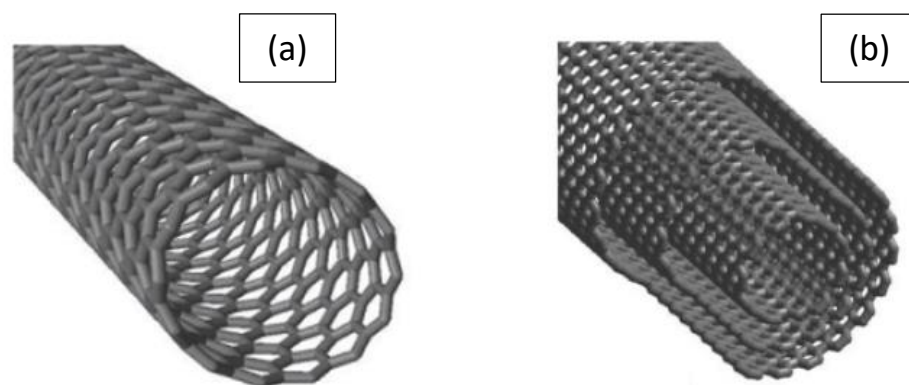


Рисунок 1 – Схематическое изображение одностенной (a) и многостенной (b) углеродных нанотрубок [41]

ОУНТ и ДУНТ содержат цилиндры из одного или двух (концентрических) соответственно графеновых листов, тогда как МУНТ состоит из нескольких концентрических цилиндрических оболочек графеновых листов. Теплопроводность нанотрубок довольно высока, но в больших значениях она проявляется только в направлении вдоль оси трубки [42,43]. УНТ синтезируются различными способами, такими как дуговой разряд, лазерная абляция, угарный газ высокого давления (HiPCO) и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [44-47].

Углеродные нанотрубки обладают большой поверхностной энергией, это приводит к образованию агломераций в матрице. Что влечет за собой всевозможные дефекты пленок и плохие электрофизические характеристики будущих композитов с нестабильными электрическими показателями. В следствии этого равномерность распределения углеродных нанотрубок играет одну из самых важных ролей в изготовлении тонкопленочных

структур. Для сокращения числа агломераций и улучшения распределения в матрице используют функционализирование углеродных нанотрубок.

Одним из распространенных методов получения углеродных нанотрубок являются разрядно-дуговой метод или способ осаждения из жидких сред с использованием различных катализаторов, например, металлоорганические соединения [48,49].

При разрядно-дуговом способе в токе инертного газа и плазме дугового разряда с электрода, содержащего графит, снимаются частицы углерода и после в виде сотовых структур осаждаются на поверхности катода. Используя данный метод, в основном, получают МУНТ.

Метод осаждения УНТ из жидких сред, например, ацетона или спирта происходит разделением смесей углерод содержащего соединения и катализатора (ацетаты железа, кобальта) в токе аргона при температурах 600-800°C. После данной процедуры возможно получение одностенных нанотрубок (ОУНТ).

Способ осаждения углеродных нанотрубок из паровой фазы (метод CVD) заключается в проведении углеводорода, например, метана, этилена, ацетилен, над катализатором, содержащий металл, при температурах порядка 500-800°C. Вследствие пассивации на поверхности катализатора углеродом вероятность образования углеродных нанотрубок невелика.

Одним из наиболее перспективных методов формирования структур с развитой поверхностной морфологией считается способ химического осаждения углеродных нанотрубок из паровой фазы (метод МОСVD) с применением смесей летучих металлоорганических соединений, например, металлоценов, и углеводородных прекурсоров (бензол, толуол, ксилол) в токе инертного газа при температурах порядка 650-900°C, предложенный в работе [50].



Функционализация проводится с целью формирования функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок. В процессе функционализации в смеси серной и азотной кислот на поверхности углеродных нанотрубок образуются преимущественно карбоксильные группы. Именно благодаря этим группам углеродных нанотрубок теоретически должны взаимодействовать с матрицей. Функционализация углеродных нанотрубок осуществлялась в смеси концентрированных серной и азотной кислот, взятых в соотношении 3: 1 по объему. Для 0,25 г УНТ отбирали 50 мл смеси кислот. Функционализацию проводили при 90 ° С при постоянном перемешивании в течение 1,5 часов. УНТ промывали путем повторного промывания дистиллированной водой.

В качестве электрического элемента, нанотрубки используются относительно недавно из-за того, что стоимость их производства было высока. Поэтому были придуманы и реализованы альтернативные, более дешевые способы синтеза углеродных нанотрубок.

#### **1.4 Оборудование необходимое в подготовке материалов для получения тонкопленочных структур с включением углеродных нанотрубок**

Как уже было отмечено равномерное распределение углеродных нанотрубок в растворе имеет важную роль в получении однородных структур. Также это будет влиять на будущие свойства полученных пленок. Поэтому исследователи используют ультразвуковые диспергаторы. Диспергатор – это устройство для тонкого измельчения твердых тел или жидкостей, в результате чего получаются суспензии или эмульсии. Примером может служить гомогенизаторы UP50H (рисунок 2(б)) или Bandelin HD 4100 SONOPULS, который использовался в данной работе (рисунок 2(а)).

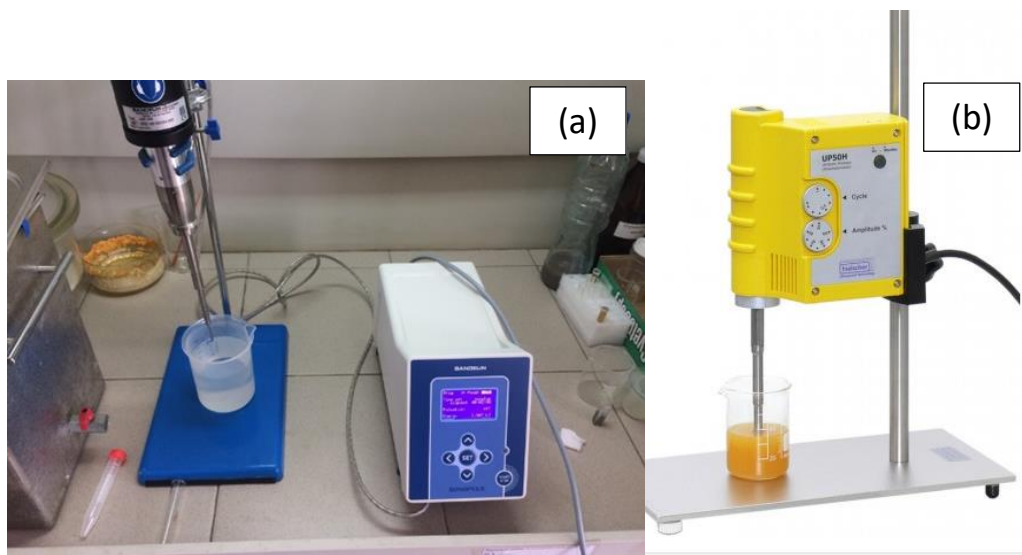


Рисунок 2 – Ультразвуковые  
Bandelin HD 4100 SONOPULS (a), UP50H (b)

Высокочастотная мощность ультразвукового гомогенизатора UP50H составляет 50Вт, рабочая частота 30кГц, данный прибор имеет аналоговое управление и не имеет возможности установки программ работы [51]. В то время как Bandelin HD 4100 SONOPULS имеет контроль мощности, датчик температуры и возможность установки времени работы, по истечению которого прибор отключится. Рабочая частота 20кГц, максимальная высокочастотная мощность 100 Вт [52]. Также диспергатор имеет возможность подключения к персональному компьютеру и созданию пользовательской программы, по которой диспергатор будет работать, это значительно упростит подготовку материалов и их смешивания.

При приготовлении раствора поливинилового спирта в воде его необходимо постоянно помешивать и поддерживать температуру для быстрого растворения. Можно использовать отдельную нагревательную плиту и вручную мешать раствор, но для ускорения процесса приготовления раствора поливинилового спирта можно использовать магнитную мешалку с подогревом, например, LLG uniSTIRRER 3, представленная на рисунке 3. Данная мешалка имеет диапазон регулирования скорости от 100 до 1500

Об/мин это позволит равномерно нагревать раствор. Температурный диапазон с пределом 280 °С. Мощность нагревания данной мешалки 500 Вт.



Рисунок 3 – Магнитная мешалка с подогревом LLG uniSTIRRER 3

Магнитная мешалка также имеет функцию контроля температуры подготавливаемого раствора. На дно стакана в раствор кладется магнитный элемент и при включении мешалки он начинает вращаться, перемешивая образец.

Используя данное оборудование, приготовление раствора не будет занимать много времени, также качество распределения углеродных нанотрубок в поливиниловом спирте будет значительно лучше, что в дальнейшем положительно отразится на свойствах полученных структур.

## **1.5 Существующие методы получения пленочных структур**

### **1.5.1 Методы нанесения тонкопленочных структур**

В настоящее время появилось довольно много методов получения тонкопленочных структур. Они отличаются как сложностью получения, так и необходимыми параметрами полученных структур [61].

Метод Ленгмюра – Блоджет. Суть метода состоит в образовании монослоя амфифильного вещества способными образовывать слои) на поверхности воды с последующим перенесением на твёрдую подложку. В водной фазе молекулы вещества находятся на границе раздела двух сред «воздух-вода». Для образования поверхностного мономолекулярного слоя используют прессование поверхностного слоя с помощью поршней. При постепенном изотермическом сжатии структура получаемой пленки претерпевает изменения, проходя через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого и твердого кристаллов. Следовательно, зная фазовую диаграмму полученной пленки, есть возможность контролировать её структуру и электрофизические характеристики. Перенос пленки происходит погрузив в раствор и последующим извлечением из него ровной твердой подложки, на которой пленка адсорбируется. Данный процесс переноса мономолекулярной пленки можно повторять много раз, получая, таким образом, различные мультимолекулярные слои.

Еще существует способ послойной сборки (layer-by-layer) — метод создания многослойных тонкоплёночных структур, основанный на последовательном осаждении из растворов монослоёв полимеров на подложку.

Также исследователи используют и более простой способ создание пленок, такой как механический сдвиг. На подготовленное стекло выливается смесь и прижав сверху другим стеклом сдвиговыми усилиями на поверхности образуется необходимая пленка. Но такой способ имеет существенные недостатки, если на стекле остались какие-либо частицы или скорость сдвига будет не постоянной, то, во-первых, пленка будет разной толщины, во-вторых, пленка может иметь дефекты [61].

### 1.5.2 Метод нанесения покрытия погружением

Метод погружения (окунания) – это процесс, при котором подложка погружается в раствор, затем извлекается в контролируемых условиях окружающей среды (dip-coating). что в итоге приводит к нанесению покрытия на подложку. Толщина полученного таким способом покрытия определяется несколькими параметрами, такими как: скоростью извлечения подложки, вязкость жидкости и содержание в жидкости твердых компонентов. Для этого была использована станция к которой крепилась подложка и потом с постоянной скоростью поднималась из раствора.

Получение покрытия может быть разделено на три основных этапа, схематическое изображение предоставлено также на рисунке 4:

- 1) подложка погружается в раствор с постоянной скоростью;
- 2) выдержка подложки в растворе в неподвижном состоянии;
- 3) извлечение подложки с постоянной скоростью. Чем быстрее подложка извлекается из раствора, тем толще будет слой материала.

Конечно, метод имеет свои минусы и плюсы. Метод довольно прост в реализации, что позволяет легко его автоматизировать. Толщина пленки контролируется вязкостью жидкости и скорости извлечения подложки из емкости. Контейнеры, используемые в этом методе, могут быть разными по форме и размерам. Это позволяет использовать для нанесения покрытия подложки различных размеров.

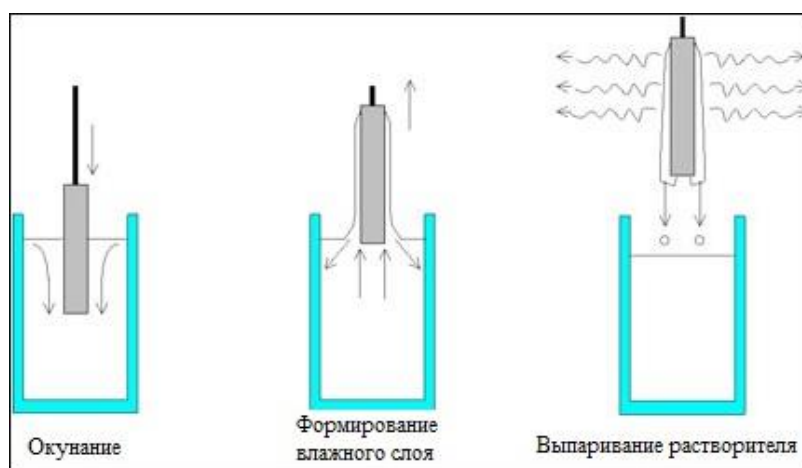


Рисунок 4 – Схематическое изображение метода нанесения покрытия погружением

Одним из недостатков данного метода является тот факт, что толщина пленки в нижней части подложки может быть больше, чем в верхней («клиновое явление»). На краях подложки покрытие может стечь неравномерно, ввиду чего покрытие на краях будет толще, чем в центре. Пары растворителя также могут уносить с собой частицы покрытия, что делает его неравномерным.

### 1.5.3 Метод центрифугирования

Подобно вышеописанному легко реализуем еще один метод нанесения покрытий. Метод нанесения покрытия вращением, центрифугированием (*spin-coating technology*). Этот способ получения пленок, основывается на нанесении раствора на поверхность подложки материала с последующим ее раскручиванием с осью в центре подложки. Это приведет к испарению летучего растворителя и образованию тонкой пленки. В основном выделяют порядка четырех основных этапов получения пленок данным способом. Первый этап включает в себя нанесение раствора на подложку, так чтобы он покрыл всю площадь (рисунок 5).

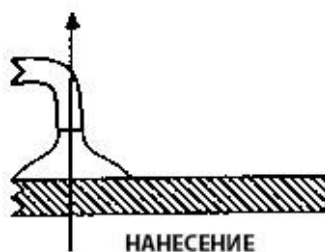


Рисунок 5 – Схематическое изображение процесса нанесения раствора на центрифугу

Нанесение раствора на поверхность подложек можно реализовать с помощью шприца, либо с помощью форсунки, которое капает или распыляет его на поверхность. Для того чтобы удалить чужеродные частицы, которые в момент изготовления пленок могут испортить поверхность, желательно отфильтровать раствор через фильтр необходимых размеров. Так же нужно наносить жидкости так, чтобы она покрывала всю площадь подложки, иначе это приведет к тому что пленка будет других размеров.

Второй этап включает в себя постепенное, а лучше моментальное, увеличение скорости вращения подложки до нужного значения, которое определяется опытным путем (рисунок 6).

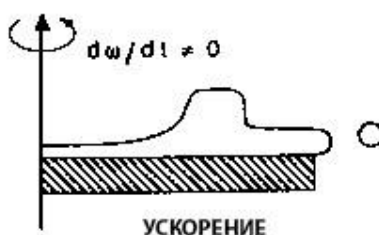


Рисунок 6 – Схематическое изображение начала движения центрифуги

На данном этапе большая доля раствора будет удалена с поверхности подложки. Также на поверхности подложки возможно будут появляться спиральные вихри. В основном это может быть связано с инерцией в верхних слоях жидкости при условии, что скорость вращения подложки постоянно

увеличивается. По итогу, слой жидкости становится тоньше, и толщина выравнивается по всей плоскости подложки.

Третий этап заключается в том, что подложка вращается с постоянной скоростью из-за силы внутреннего трения слой раствора на подложке постепенно утончается (рисунок 7). Этап характеризуется утончением слоя раствора на поверхности подложки. Оно может происходить, как правило, однородно, но если в растворе содержатся легколетучие растворители, то можно заметить интерференцию по мере их испарения центрифугированием. Также могут наблюдаться краевые эффекты, связанные с тем, что жидкость равномерно стекала к внешней границе, а на краю подложки будут формироваться утолщения, наподобие капель, которые в дальнейшем отрываются от жидкости. Следовательно, в зависимости от параметров таких как поверхностное натяжение и вязкости жидкости, скорости вращения центрифуги могут наблюдаться небольшие шарикообразные покрытия разной толщины на краях подложки.

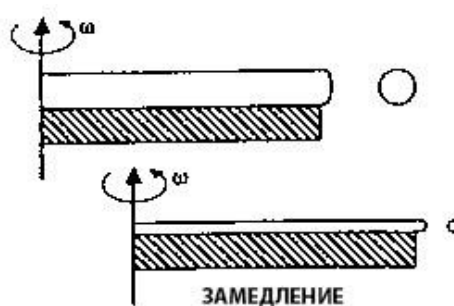


Рисунок 7 – Схематическое изображение утончения раствора при вращении

Математическое моделирование этого процесса позволяет сделать предположение, о том, что жидкость характеризуется ньютоновской вязкостью (т.е. линейной), в случае если изначально жидкость равномерно распределена по плоскости подложки, то профиль толщины слоя жидкости в любой момент времени также будет равномерным. Что в идеальных условиях позволит получить равномерную толщину покрытия.



На четвертом этапе подложка вращается некоторое время с постоянной скоростью для того чтобы выпаривался растворитель (рисунок 8).



Рисунок 8 – Схематическое изображение выпаривания растворителя

Толщина слоя жидкости достигает состояния, когда начинают влиять эффекты вязкости. На данном этапе основным процессом является испарение летучих растворителей. Фактически происходит эффективное затвердевание покрытия из-за того, что вязкость увеличивается с постепенным превращением в гелеобразную структуру. Подобный эффект был продемонстрирован в работе [62], в которой были исследованы зависимости толщины слоя от таких величин как: скорости вращения центрифуги, вязкости и скорости испарения раствора. Существуют определенные недостатки, характерные для метода нанесения методом центрифугирования. Одним из недостатков являются «кометы». Они возникают в том случае, когда течению потока препятствуют твердые частицы относительно больших размеров. Для того чтобы избежать влияние этого фактора необходимо фильтровать жидкость и не допускать попадания в нее твердых частиц. Также образуются полосы на поверхности пленки, которые представляют собой радиальные линии изменения толщины покрытой пленки. Обычно толщина может варьироваться довольно плавно в диапазонах 50-200 мкм. В условиях влияния поверхностного натяжения их появление обусловлено испарением. Преждевременное испарение легколетучих компонентов имеет возможность привести к их насыщению воды или другими нелетучими компонентами в поверхностном слое. В случае если поверхностное натяжение этого слоя больше, чем у исходного раствора (плюс слой, который

глубже), между местами, где поверхностное натяжение меньше, способность к испарению выше, поэтому топография плоскости меняется. В большей степени это связано с эффектом Марангони (явление переноса вещества вдоль границы раздела двух сред, образующееся по причине градиента поверхностного натяжения). Внешняя среда так же может влиять на качество полученного покрытия. Одним из наиболее важных факторов является влажность воздуха в помещении, в котором производятся пленки. Вода как химическое вещество может влиять на растворы, изменяя их концентрацию, и соответственно изменять свойства конечного покрытия. Влажность может вызвать микротрещины на поверхности пленок, шероховатости, образование полос в покрытии. На основании этого, можно сделать вывод о том, что при получении покрытия методом центрифугирования, необходимо внимательно следить за внешней средой. Края подложки всегда являются наиболее проблемными областями. Чем равномерней нанесены края, тем большая площадь поверхности может быть использована для изготовления изделия. Однако края являются проблемными зонами по следующим причинам. Во-первых, из-за эффектов поверхностного натяжения раствору, который течет в радиальном направлении, трудно отделиться от пластины. Таким образом, небольшие шарики жидкости могут оставаться прикрепленными по всему периметру пластины, ввиду чего в этих местах могут быть более толстые покрытия. Необходимо также отметить, что если подложка не совсем круглая, а особенно если она еще или квадратная, или прямоугольная, то выступающие части придают возмущение потокам воздуха. Не взирая на то, что в этом случае поток все равно будет ламинарным, он будет отличаться и это приведет к неравномерной толщине покрытия.

Таким образом, исследования систем полимер/УНТ, полученных путем введения в полимерные материалы УНТ разного типа (одностенные, многостенные), разной концентрации и ориентации, условий и степени функционализации, внешней температуры, внешних электрических и/или магнитных полей будут способствовать пониманию фундаментальных

физико-химических процессов в данных системах и могут в конечном итоге привести к более эффективному производству высокоэффективных нанокomпозитов с заданными свойствами.

### 1.6 Оборудование для получения тонкопленочных структур

Существуют специальное оборудование для получения структур методом погружения, например, Xdip-SV1 или Nadetech ND-3D [53], дешевый и дорогой соответственно, представлены на рисунке 9. Различия данных приборов колоссальное, например, Nadetech ND-3D имеет многоосную систему, включающую два или три программируемые оси координат. Одна из них контролирует вертикальное перемещение, а две другие перемещение в горизонтальной плоскости. Данная конфигурация предлагает высокую универсальность для многократного осаждения, которое требует последовательного погружения в сосуды с разными растворами, а также точные параметры погружения. Их широкий диапазон позволяет выполнять нанесение на несколько образцов одновременно. Кроме того, широкий диапазон скоростей извлечения позволяет работать при скоростях от мин. 0.6 мм/мин до макс. 1000 мм/мин. Также имеется возможность наносить на подложку под углом и сушить ее, не доставая из оборудования.

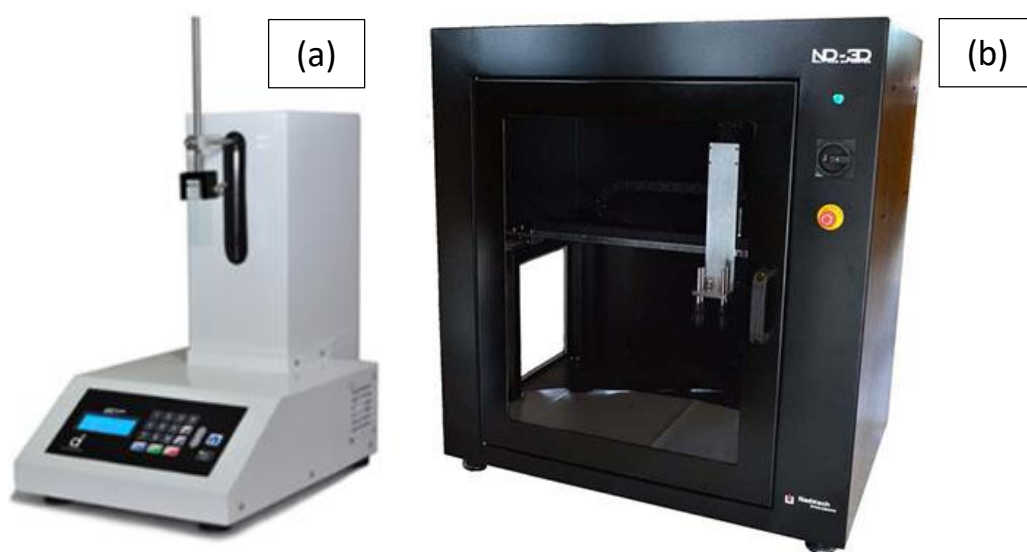


Рисунок 9 – Оборудование для метода погружения Xdip-SV1 (a), Nadetech ND-3D (b)

Такое оборудование довольно дорогостоящее, но оно позволит контролировать и автоматизировать каждый параметр нанесения с высокой точностью и воспроизводимостью. Xdip-SV1 относительно дешевый аналог позволяющий получать образцы тем же способом, но имеющий меньший набор функций, что соответственно скажется на качестве и скорости получаемых структур [54].

Также существует достаточно много установок для нанесения пленок методом центрифугирования. Например, модель в HO-TH-05 (рисунок 10 (а)) качестве привода вращающейся головки используется прецизионный серводвигатель постоянного тока с точной регулировкой скорости и ускорения. Вакуумный держатель, питаемый безмасляным вакуумным насосом, удерживает покрытие на вращающейся головке. Устройство оборудовано удобной передней панелью с клавиатурой и ЖК дисплеем для программирования процесса центрифугирования. Максимальная скорость вращения 8000 об/мин, а ускорение до пикового значения занимает 4 секунды. Существуют установки скорость вращения у которых достигает 10000 об/мин. Ускорение вращение до пиковых значений происходит всего за пару секунд. Удерживание происходит вакуумной присоской, подача раствора может происходить в автоматическом режиме и дозированно. Также имеется ультрафиолетовая лампа для сушки подложек. Все это помогает исключить множество погрешностей получения пленок. Примером такого оборудования может являться APEX серии spinNXG (рисунок 10 (б)).



Рисунок 10 – Оборудование для метода центрифугирования НО-ТН-05 (а), АРЕХ spinNXG (b)

### 1.7 Выводы

Как показал представленный выше краткий обзор, наиболее перспективными для создания элементов микроэлектронной сенсорики являются тонкопленочные структуры полимерных нанокомпозитов с УНТ. В таких структурах в наибольшей степени должны проявляться особенности распределения и ориентации УНТ в полимерной матрице. Исследование влияния этих особенностей на электрофизические характеристики пленочных нанокомпозитных структур с УНТ позволит дополнить и развить модели токопротекания и релаксации проводимости таких структур при их статическом и импульсном механическом, оптическом или электрическом возбуждении, и определить возможности повышения чувствительности сенсоров на основе таких структур к различным воздействиям. Возможность использования нанокомпозитов с углеродными наноструктурами (фуллерены, графен, УНТ) в электронике представляет большой научный и практический интерес в течение трех последних десятилетий.

Однако способы, методики и технологическое оборудование для получения тонкопленочных нанокомпозитных полимерных структур с

однородным (а тем более упорядоченным) распределением УНТ разработаны не достаточно детально. Связь характеристик таких пленочных полимерных структур с уровнем концентрации, характером распределения и ориентации УНТ в полимерной матрице остается недостаточно изученной.

## **Глава 2. Разработка экспериментальной установки для получения пленок**

Как показано в первой главе наиболее простым и технологичным способом получения полимерных структур с однородным распределением УНТ является способ центрифугирования с управлением скоростью вращения диска с подложкой. В связи с тем, что серийно выпускаемое оборудование для получения полимерных пленок методом центрифугирования предназначено для получения пленок большой площади и стоит слишком дорого, было принято решение для лабораторных исследований разработать и реализовать упрощенный и дешевый аналог серийной центрифуги (спин-коатера).

Процесс разработки спин-коатера разделен на два этапа. На первом этапе необходимо разработать схему управления скоростью вращения двигателем центрифуги, подобрать все необходимые компоненты устройства – аппаратная часть. На втором – написать программу для управления скоростью вращения и регистрации количества оборотов центрифуги.

После сборки и запуска экспериментальной установки она была опробована для получения пленок поливинилового спирта с УНТ на кремниевой подложке. Для получения экспериментальных пленочных структур на пленку и подложку наносились металлические контакты методом вакуумного напыления.

### **2.1 Структурная схема экспериментальной установки и ее основные компоненты**

Структурная схема экспериментальной установки центрифугирования представлена на рисунке 11. Она состоит из источника питания, отладочной платы(микроконтроллера), усилителя мощности, вращающего элемента и диска центрифуги. Нам необходимо было иметь отладочную плату, которая

будет задавать импульсы. Усилитель мощности, который будет усиливать сигнал с микроконтроллера и подавать его на двигатель.

В качестве вращающего элемента нашего устройства был выбран привод от жесткого диска компьютера. Он представляет собой трехфазный двигатель, обмотки двигателя соединены в звезду с отводом из центра. Схема двигателя представлена на рисунке 12. Такой способ подключения позволяет двигателю работать плавнее и мягче. В связи с тем что марка и параметры двигателя были неизвестны, необходимо было определить выводы обмоток и питания. Поэтому поочередно измерялись сопротивления между выводами. Сопротивление между обмотками составляет 4 Ом, следовательно сопротивление каждой из обмотки составляет 2 Ом.

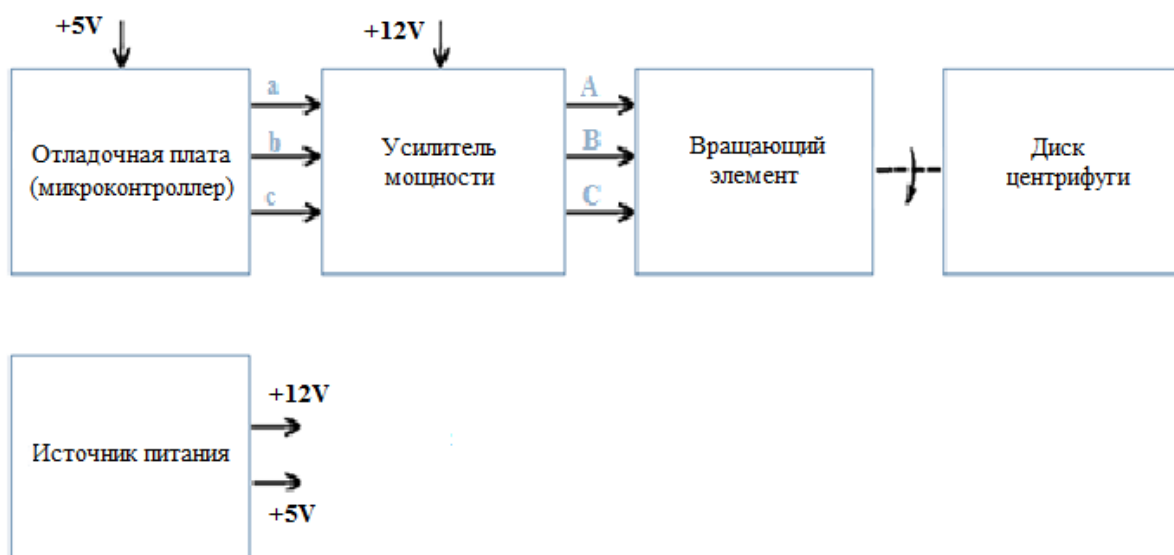


Рисунок 11 – Структурная схема экспериментальной установки

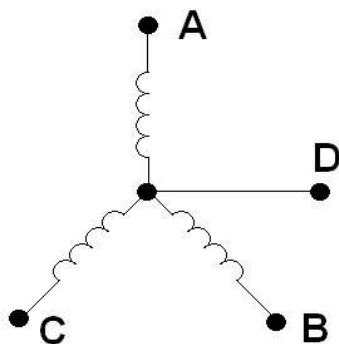


Рисунок 12 – Схема трехфазного двигателя (звезда)



Принцип работы трехфазного асинхронного электродвигателя основан на способности трехфазной обмотки при подключении к сети создавать вращающееся магнитное поле. Ток протекающий через проводник создает вокруг него магнитное поле. Компоненты переменного тока будут меняться со временем, в результате чего будет генерируемое магнитное поле также будет изменяться. В этом случае результирующее магнитное поле трехфазной обмотки будет принимать различную ориентацию при сохранении одинаковой амплитуды. Теоретические эпюры гармонического напряжения на обмотках двигателя представлены на рисунках 13,14.

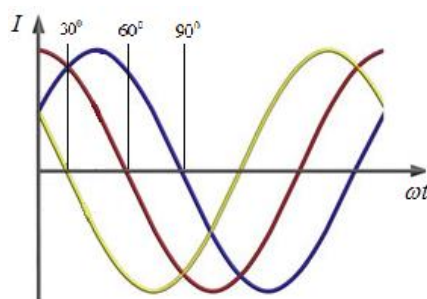


Рисунок 13 – Ток протекающий в трех обмотках электродвигателя (сдвиг 60°)

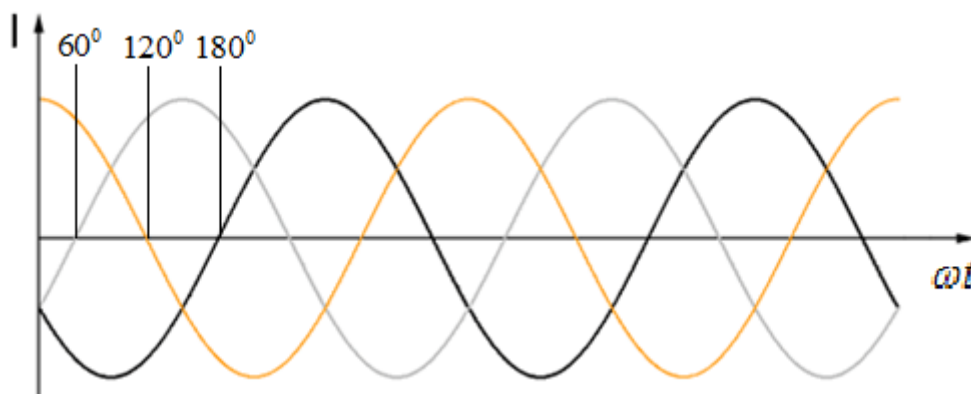


Рисунок 14 – Ток протекающий в трех обмотках электродвигателя (сдвиг 120°)

Для реализации импульсной последовательности, функций управления работой двигателя, а также контроля количества оборотов, удобно использовать микроконтроллер. В качестве микроконтроллера было решено

применить отладочную плату - Arduino Nano v3.0, представленная на рисунке 15 [63].

Перед подключением микроконтроллера к общей цепи устройства на нее записывается файл с программой управления двигателем, в которой были указаны временные задержки импульсов на каждую из обмоток. Текст программы представлен в приложении А.

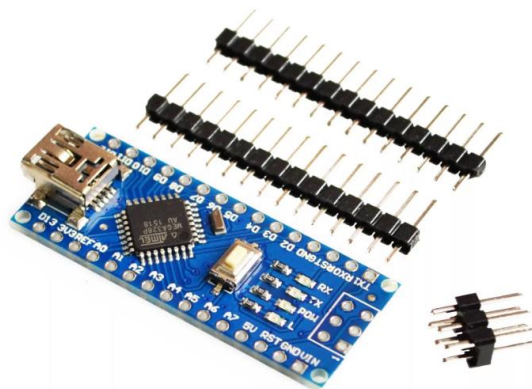


Рисунок 15 – Вид микроконтроллера Arduino Nano v3.0

Используя цифровой осциллограф Rigol MSO1104Z, характеристики которого описаны в пункте 3.1, были получены реальные эпюры напряжений формируемых микроконтроллером (рисунок 16).

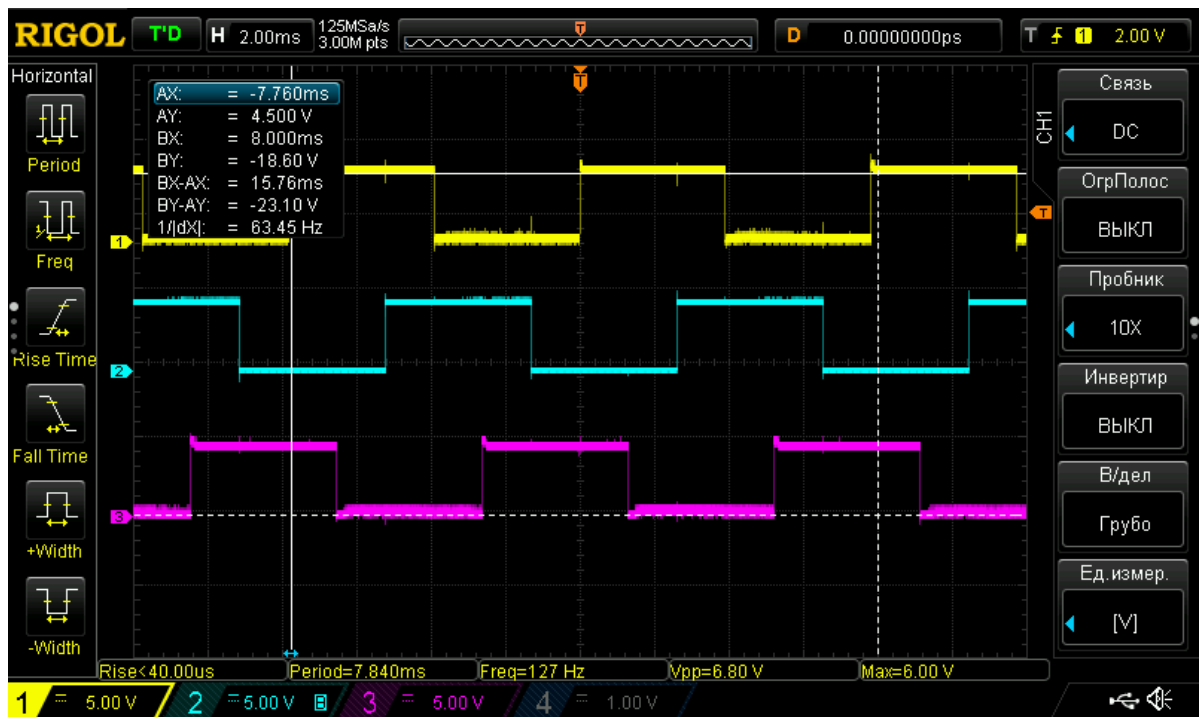


Рисунок 16 – Эпюра напряжений выходящий с микроконтроллера

По полученным данным, наглядно видно смещение фазы на  $60^{\circ}$ , также осциллограф высчитывает частоту вращения двигателя 127 Гц, что составляет 7620 оборотов в минуту. Данная скорость характерна и пригодна для стабильной работы трехфазного асинхронного двигателя.

## 2.2 Разработка электрической принципиальной схемы усилителя экспериментальной установки

Согласно структурной схемы необходимо разработать и рассчитать усилитель мощности, который бы усиливал сигнал, выходящий с отладочной платы, и поступающий на обмотки двигателя. Была разработана электрическая принципиальная схема усилителя мощности, представленная на рисунке 17.

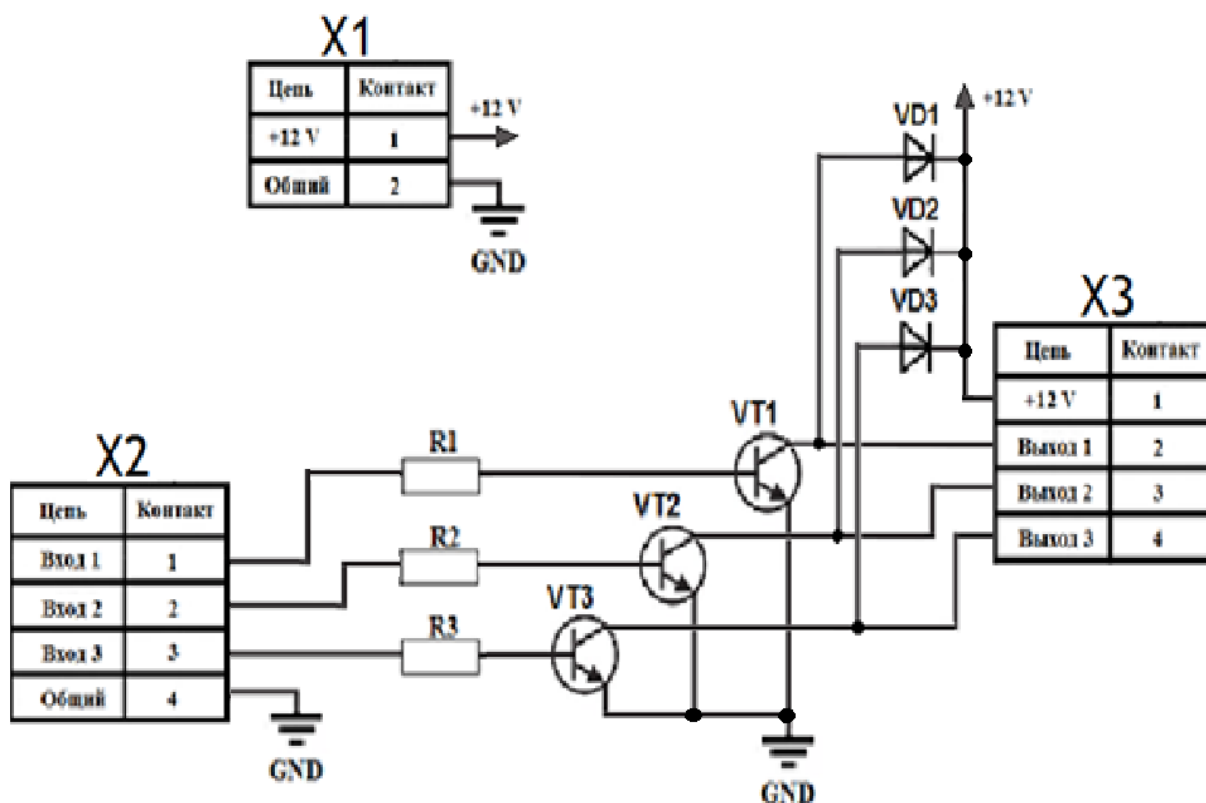


Рисунок 17 – Схема электрическая принципиальная усилителя мощности

В состав схемы входят выходные транзисторы VT1...VT3, токоограничивающие резисторы R1...R3, а также защитные диоды VD1...VD3. Питание +12 В на усилитель поступает через разъем X1. Подключение микроконтроллера Arduino осуществляется через разъем X2. Подключение усилителя к трехфазному двигателю производится через разъем X3 по схеме, приведенной на рисунке 18.

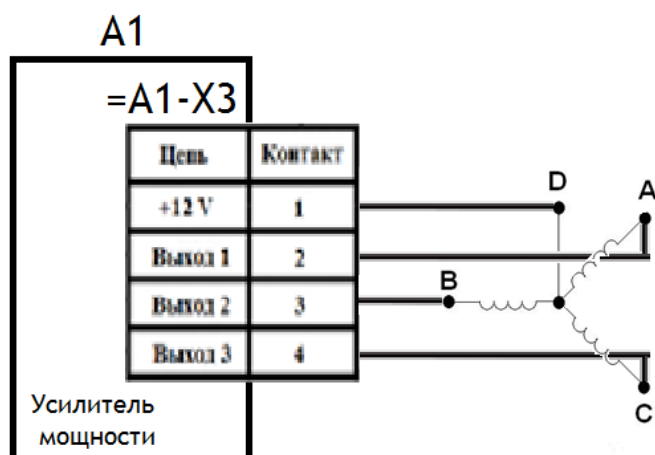


Рисунок 18 – Схема подключения трехфазного двигателя

При подаче логической единицы с выхода Arduino амплитудой 5В на вход одного из транзисторов этот транзистор открывается, следовательно, начинает протекать ток от источника питания через обмотки двигателя и коллектор транзистора на общий провод.

К выходам отладочной платы подключаются резисторы, ограничивающие ток базы транзистора. Но данного тока должно хватить для формирования необходимого тока коллектора транзистора. Такая схема работы транзистора называется ключевой, транзистор будет открыт максимально и на переходе эмиттер-коллектор падает минимальное напряжение порядка 1 В, соответственно весь ток будет определяться сопротивлением обмотки двигателя.

Транзисторы выполняют роль включателя/выключателя цепи. Также будут участвовать защитные диоды, они необходимы потому что работает ключ на индуктивную нагрузку в момент размыкания ключа энергия, запасенная в индуктивности она будет направлена таким образом, чтобы продолжать процесс протекания тока. То есть в момент разрыва, формируется очень большое напряжение, которое приложено к транзистору, и оно может вызвать пробой.

Транзисторы включаются в схеме с общим эмиттером и работают в ключевом режиме, поскольку на вход транзисторов будут подаваться импульсы, которые будут открывать прохождение тока коллектор-эмиттер.

Диоды выбираются исходя из максимального значения напряжения, которое может получиться после выключения. Сила тока равна той, что протекала через индуктивность.

Так как двигатель подключен к источнику питания 12 В, а сопротивление обмоток равно 2 Ом, следовательно, через коллектор транзисторов потечет ток 6 А. Однако с учетом того, что часть напряжения источника питания упадет на транзисторе в ключевом режиме (типичное

значение данного напряжения составляет порядка 2 В). В этом случае максимальный ток через транзистор составит порядка 5 А.

В качестве силовых транзисторов VT1, VT2, VT3 были выбраны транзисторы TIP-122 в корпусе TO-220.

Характеристики транзистора представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики транзистора TIP-122

Мощность, Вт	2
Ток коллектора, А	5
Напряжение эмиттер-база, В	5
Напряжение коллектор-эмиттер, В	100
Макс. напр. коллектор-эмиттер при заданном токе коллектора и разомкнутой цепи базы.( $U_{кэо макс}$ ), В	100
Максимально допустимый ток коллектора ( $I_{к макс.А}$ ), А	5
Статический коэффициент передачи тока $h_{21}$	1000
Максимальная рассеиваемая мощность ,Вт	65
Тепловое сопротивление переход-корпус(макс), °C/Вт	1,92
Тепловое сопротивление коллектор-окружающая среда(макс), °C/Вт	62,5

Это транзистор NPN типа, его вид и принципиальная схема представлена на рисунке 19(а,б).

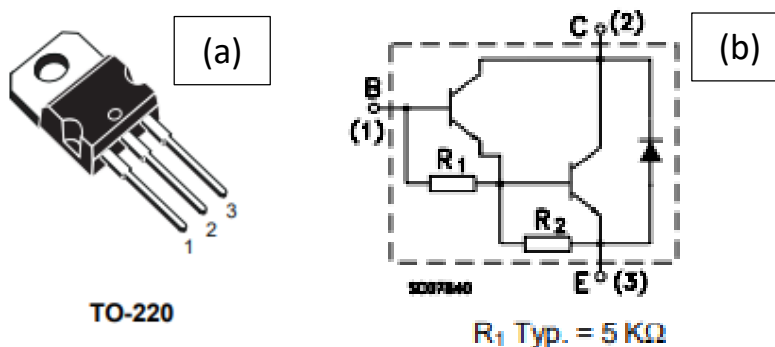


Рисунок 19 – Вид (а) и принципиальная схема транзистора (б)

Такая схема работы транзистора называется ключевой, транзистор будет открыт максимально и на переходе эмиттер-коллектор падает минимальное напряжение порядка 1В, соответственно весь ток будет определяться сопротивлением обмотки двигателя. Данный транзистор построен по схеме Дарлингтона. Два последовательно включенных транзистора, коллекторы, которых соединены вместе. Для открытия каждого транзистора требуется 0,6 В. Так как в схеме транзистора, включены два последовательно перехода необходимо 1,2 В для открытия протекания тока база-эмиттер. Следовательно, на резисторе должно ограничиться 3,8 В. Так как питание двигателя происходит от 12V, а сопротивление обмоток 2 Ом, следовательно, через коллектор потечет ток 6А. Зная статический коэффициент передачи тока нашего транзистора, ток базы должен быть 6мА. Зная, что резистор должен ограничить 3,8В и рассчитав ток базы, мы получаем что сопротивления базы составляет 633 Ом, поэтому в схему включили резисторы, с номиналом 620 Ом, поэтому в схему включили резисторы R1...R3, с номиналом 620 Ом.

Представленная схема была реализована в виде макета, были произведены испытания работоспособности схемы, которые подтвердили возможность управлением оборотами двигателя. Фотографию макета представлена на рисунке 20.

Позже с помощью программы КОМПАС 3D был построен корпус за основу была взята крышка от упаковки компакт дисков. Сверху к нему была приклеена нижняя часть от упаковки, для того чтобы мы могли закрывать крышкой диск во время вращения. Микроконтроллер и отладочная плата устанавливаются внутри корпуса и не мешают при подготовке образцов. После на диск с обратной стороны были наклеены магнитные полоски и установлен датчик Холла для счета количества оборотов полученного устройства.

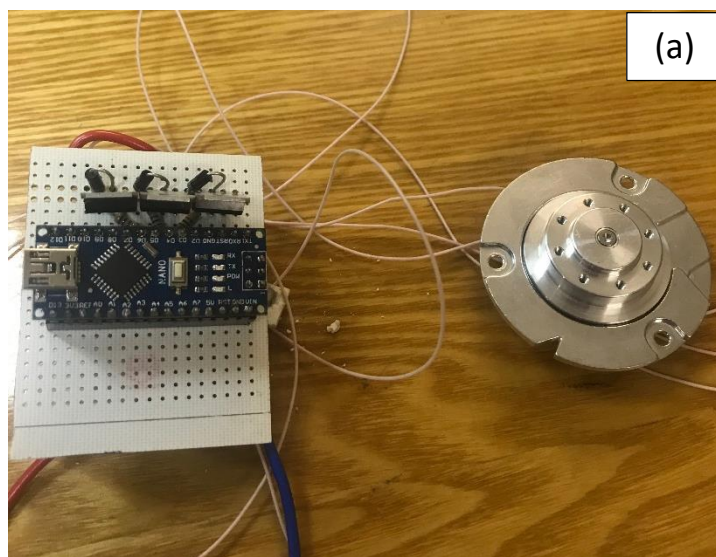


Рисунок 20 – Макет полученного устройства: (а) первоначальный и (b)-  
готовый

Основным управлением являлось изменения напряжения в системе от 9 до 12 В. В этом промежутке работа мотора была стабильна, разгон проходил довольно плавно, без особых скачков. Позже был установлен регулятор на котором при постоянном напряжении можно точно настроить необходимое количество оборотов. Также планируется установить цифровой потенциометр для упрощения счета количества оборотов мотора. Программа разработана с плавным стартом, изначально выставляется начальная задержка разгона двигателя. Устанавливается номер пинов в обмотке x,u,z. Вносим счетчик цикла управления фазами двигателя и присваиваем начальное значение задержки для разгона. Установили начальную фазу



двигателя, можно выбрать любую. Устанавливаем 0 или 1 В зависимости от номера фазы на нужном пине. Для нашего устройства время смены фазы для плавного старта и устойчивой дальнейшей работы подбирался экспериментально. Дополнительно каждая из строчек программы описана в Приложение А.

## **2.3 Апробация способа и установки получения полимерных тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок**

### **2.3.1 Методика подготовки материалов для изготовления пленок**

Как уже отмечалось, при создании полимерных композитов с УНТ равномерность распределения нанотрубок в матрице играет большую роль.

В работе использовались функционализированные многостенные УНТ, содержание аморфного углерода и графита в которых составляет не более 2%, синтезированные методом МOCVD МУНТ с диаметром 40-80 нм, которые для улучшения совместимости с матрицей полимера функционализировались (ф-МУНТ) прививкой на поверхности полярных карбоксильных групп (COOH) при обработке сильными кислотами. Перед добавлением в раствор нанотрубки в течении часа обрабатывали в спирту с использованием ультразвукового диспергатора Bandelin HD 4100 SONOPULS, характеристики и возможности описаны в разделе 1.4 при средней мощности 25Вт.

Раствор поливинилового спирта марки 16/1 с концентрацией 10% растворялся в воде в течение одного часа при температуре 90°C. Для лучшего растворения нагрев происходил при постоянном перемешивании. Для этого использовалась магнитная мешалка LLG uniSTIRRER 3, описание и характеристики которой приведены в разделе 1.4. В полученный раствор поливинилового спирта с использованием ультразвукового диспергатора добавлялись МУНТ.

Затем на подложки из кремния и стекла с покрытием из оксида индия-олова, с помощью методов вытягивания из раствора и центрифугированием наносились тонкие пленки композита ПВС+МУНТ и чистого ПВС в качестве контрольных образцов. Скорость вытягивания подложки из раствора варьировалась в диапазоне 1-5 см/мин. Скорость вращения варьировалась от 4500 до 7500 Об/мин. Такой разброс связан с тем, что в ходе нанесения пленок на поверхность попадали различного рода загрязнения, которые нарушали поверхность. После осаждения пленок на поверхности, полученные структуры сушились при температуре 80°C в течение одного часа.

### **2.3.2 Методика получения тонкопленочных структур**

На поверхность полученных пленок с помощью вакуумного универсального поста ВУП-5 основные характеристики описаны в Приложение Б, через маску наносились алюминиевые контакты методом термического испарения в вакууме.

Дополнительно с обратной стороны кремниевой подложки для обеспечения омического контакта втиралась паста из индий-галлиевой эвтектики.

Полученные в ходе данной работы структуры имеют контакты, к которым можно подключить приборы для измерения электрических характеристик. На рисунке 21 представлены упрощенные модели полученных слоев в разрезе. Вид полученных экспериментальных структур сверху представлен на рисунке 22.

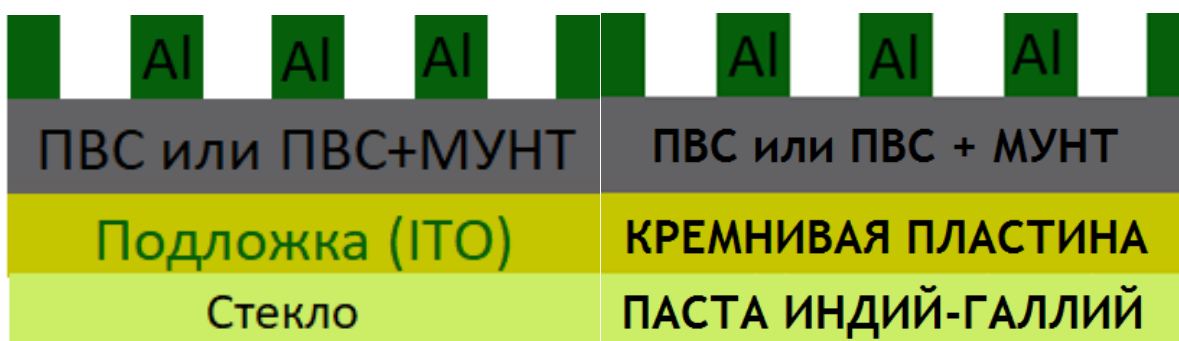


Рисунок 21 – Модель полученных слоев в разрезе



Рисунок 22 – Экспериментальная структура (вид сверху)

Для оценки толщины пленки, предметное стекло с нанесенным алюминием было помещено на микроинтерферометр (МИИ-4). Характеристики МИИ-4 и метод измерения толщины полученных пленок методом интерферирования приведены в Приложении Б. Снимок поверхности с интерферометра при измерении толщины пленки представлен на рисунке 23. Толщина полученных пленок равна  $0.5 \pm 0.03$  мкм.

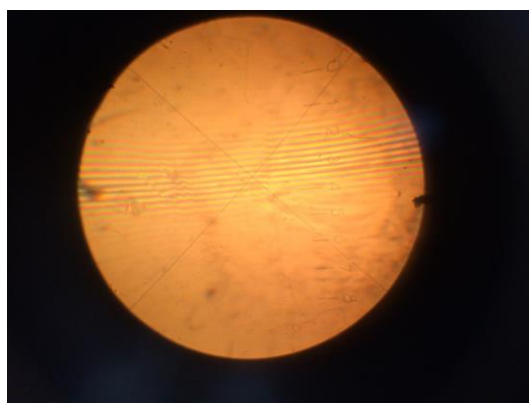


Рисунок 23 – Снимок поверхности пленки с помощью интерферометра

Структуры поверхностей полученных пленок, наблюдаемые с помощью оптического микроскопа, представлены на рисунке 24.

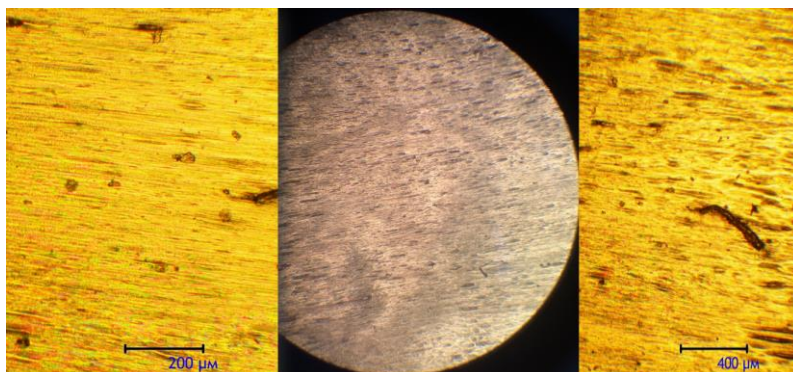


Рисунок 24 – Структура полученных пленок, полученные с оптического микроскопа

## 2.4 Выводы

В данной главе была разработана структурная и электрическая принципиальная схема, рассчитаны и подобраны необходимые компоненты для отлаженной работы устройства. Была собрана экспериментальная установка для получения пленок методом центрифугирования. Важнейшим преимуществом полученного устройства является его простота реализации, удобство использования и возможность добавлять необходимые компоненты в устройство для упрощения работы с ним. Используя данное устройство были получены образцы пленок ПВС с включением углеродных нанотрубок для измерения электрофизических параметров. С помощью данной установки возможно нанесение тонких пленок на стекла, металл, полупроводники. Возможно нанесение органических, магнитных пленок или оптических покрытий. Возможность программирования, изменение диапазона скоростей вращения до 7620 об/мин на данный момент, для возможности подбора оптимальных условий нанесения покрытий — от медленного вращения, для использования медленно растекающихся жидкостей, до условий для получения максимально тонких пленок.

### 3 Электрофизические характеристики полимерных тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок

#### 3.1 Измерительный комплекс для исследования электрофизических характеристик пленок

Для измерения электрофизических параметров полученных структур использовались измеритель иммитанса Актаком АМ-3001, представленный рисунке 25 имеет точность измерений 0,05% и 5 измерительных частот [57]. Прибор измеряет LCR характеристики радиоэлектронных компонентов и электрических цепей. Актаком АМ-3001 может контролировать величины, которые различаются на 13 порядков. Для измерения параметров пленок при различных температурах использовался термостат с функцией охлаждения и нагрева, например, Combitherm-2 СН 3-150. Он предназначен для термостабилизации материалов от -3 до +150 °С. Combitherm-2 состоит из двух независимых и объединенных в общем корпусе модулей, где размещаются взаимно заменяемые блоки для пробирок, представлен на рисунке 26 [58].



Рисунок 25 – Измеритель иммитанса Актаком АМ-3001



Рисунок 26 – Термостат Combitherm-2 CH

Такая конструкция термостата значительно повышает функциональность прибора. Панель управления разделена на две части: левая — для установки и контроля температуры охлаждающего блока, правая — нагревающего. Управление блоками выполняется независимо, т. е. для каждого блока можно задать до 16 программ, позволяющих установить различные температуры и время термостатирования.

Также для получения эпюр напряжения выходящих и входящих на компоненты устройства, разработанного в разделе 2, использовался цифровой осциллограф Rigol MSO1104Z представленный на рисунке 27.



Рисунок 27– Цифровой осциллограф Rigol MSO1104Z

Данный осциллограф смешанных сигналов с полосой пропускания в 100 МГц, имеет 4 аналоговых входных канала с частотой дискретизации от 250 Мвыб/сек (при задействовании 3 или 4-х каналов одновременно). Максимальная скорость памяти устройства составляет примерно до тридцати тысяч осциллограмм в секунду (также имеется возможность увеличения размеров записи и воспроизведения сигналов до 60 000 кадров в секунду) и встроенным 2-х канальным генератором сигналов с максимальной частотой до 25 МГц [59].

### **3.2 Образцы тонкопленочных структур поливинилового спирта с углеродными нанотрубками**

По проведенному обзору литературы последних лет для улучшения электрофизических свойств полимеров, в них добавляются различные материалы – от порошков металлов до нанотрубок. Сложность анализа литературы состоит в том, что свойства имеющихся углеродных нанотрубок во многих случаях не стабильны и исследователи получают различные данные, даже пытаясь использовать одинаковые методы [60].

В качестве основы раствора используют поливиниловый спирт. Преимущества поливинилового спирта заключаются в том, что он не имеет запаха, растворяется в воде. Полученные растворы имеют хорошую однородность и высокую адгезию. Следовательно, его гораздо быстрее и удобнее подготовить в нужном процентном содержании, легче наносить на поверхность подложки и контролировать процесс сушки. В литературе используются также и ему подобные органические материалы, которые имеются в свободном доступе в большом объеме и довольно дешевы [61]. Первоначальные эксперименты проводились на эпоксидных смолах и растворении в ацетоне частичек оргстекла. Но используя данные основы, не получилось достичь необходимой толщины пленок. Также не удавалось получить тонкопленочные структуры без дефектов.

Методики получения композитов практически у всех исследователей подобен, некоторые используют дополнительные ступени из-за загрязнений тех или иных компонентов или в качестве дополнительной подстраховки. Примерная последовательность подготовки к получению тонкопленочных структур на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок состоит из пяти основных этапов. В первом, нужно обработать углеродные нанотрубки в изопропиловом спирте с использованием ультразвукового диспергатора, для расщепления крупных сплетений нанотрубок. Вторым этапом идет подготовка раствора поливинилового спирта, растворяя его в нагретой дистиллированной воде. Третьим шагом идет смешивание подготовленных нанотрубок и раствора поливинилового спирта. Четвертым происходит обработка полученной смеси нанотрубок и поливинилового спирта ультразвуковым диспергатором до тех пор, пока консистенция не станет однородной. Пятым этапом из полученной смеси изготавливаются пленки.

Для измерения характеристик структур было сделано специальное удерживающее устройство, представленное на рисунке 28. Представляющее из себя подложку и иглу с ножкой. Образец зажимался удерживающей пластиной и иглой мы попадали на необходимую точку контакта для проведения измерений.

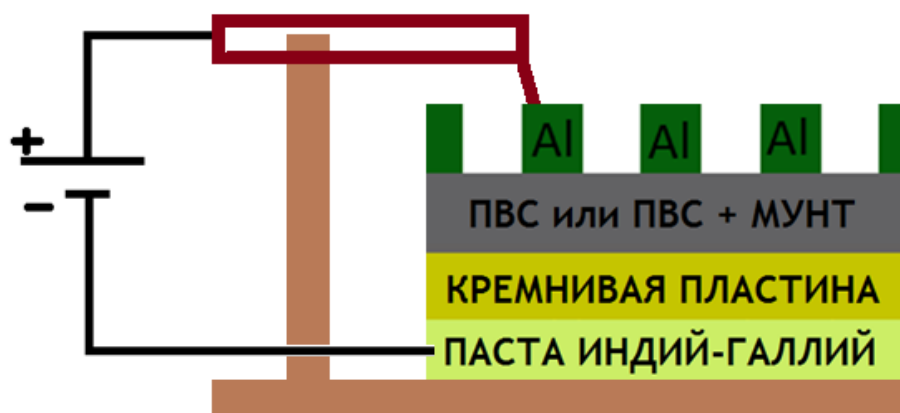


Рисунок 28 – Схематическое представление удерживающего устройства



Для измерений вольт-амперных характеристик была собрана цепь, представленная на рисунке 29.

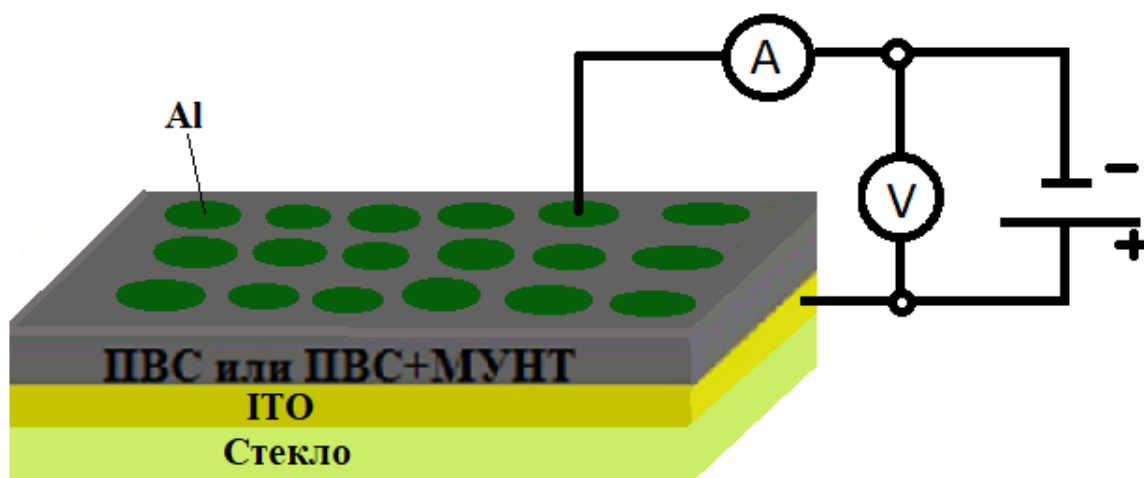


Рисунок 29 – Схематическое представление цепи для измерения ВАХ

### **3.3 Электрофизические свойства тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок на подложках из стекла с напылением слоя индий-олово(ИТО)**

Результаты проведённых измерений представлены на рисунке 30. Вольт-амперные характеристики структур с МУНТ имеют очевидно выраженный нелинейный характер, что указывает на полупроводниковую природу проводимости в исследуемых нанокompозитах. За основу данного измерения была взята статья [64]. Были проделаны измерения и получены значения схожие с теми что представлены в статье. Исходя из этого был сделан вывод, что использование проводящих электродов с двух сторон исследуемых пленок образует два перехода металл-полупроводник,

эквивалентных двум встречно включенным диодам Шоттки. Выражение, представленное в статье для вольт-амперной характеристики такой структуры, имеет вид [64]:

$$I(V) = \frac{I_1 I_2 \sinh\left(\frac{qV}{2kT}\right)}{I_1 \exp\left(\frac{qV}{2n_1 kT}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{qV}{2n_2 kT}\right)}, \quad (1)$$

где  $I_{1,2}$  - плотности тока через контакт Al/композит и ИТО/композит, соответственно,

$I_{1,2}$  рассчитывается по формуле

$$I_{1,2} = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{1,2}}{kT}\right), \quad (2)$$

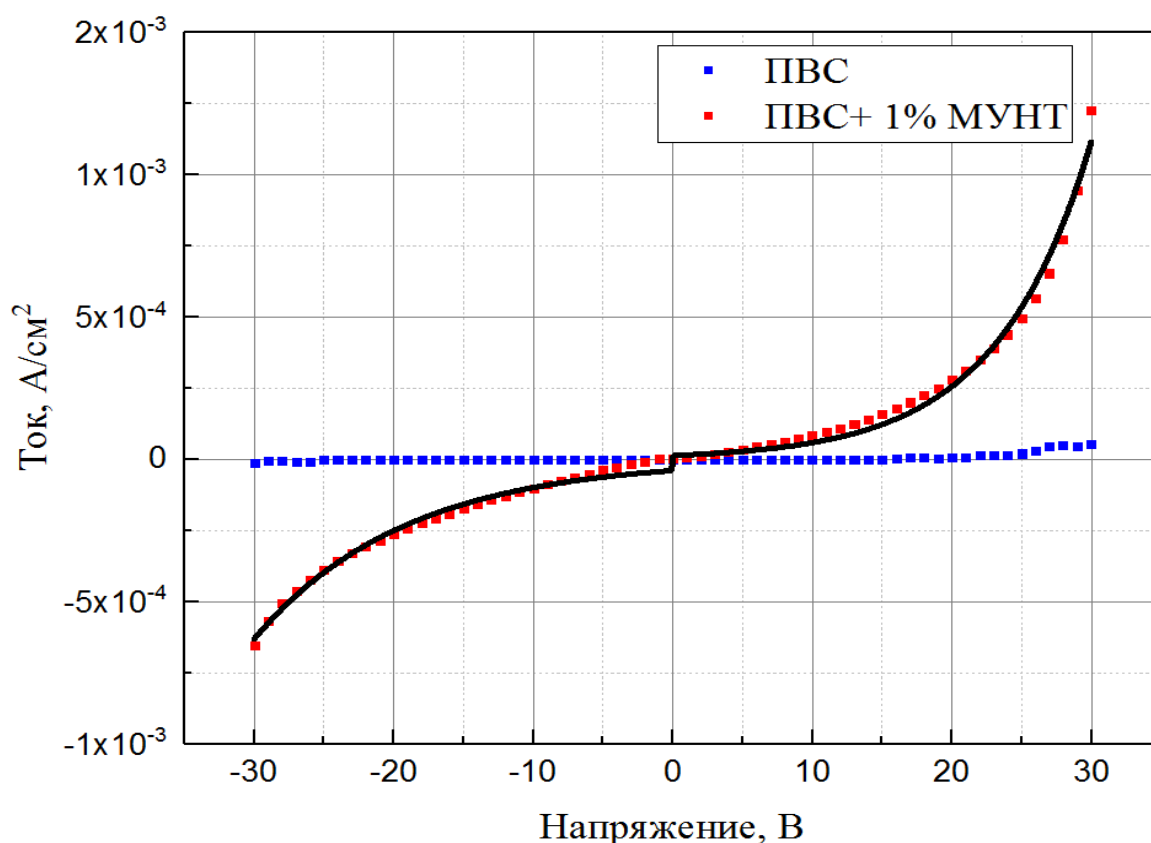
где  $\phi_{1,2}$  – высоты барьеров,

$n_{1,2}$  – параметры неидеальности,

$A^{**}$  – эффективная постоянная Ричардсона,

$T$  – температура.

Аппроксимация полученных экспериментальных данных выражением (2) позволяет получить значения величин барьеров и коэффициентов неидеальности:  $\phi_1 = 0.66$  эВ,  $\phi_2 = 0.69$  эВ,  $n_1 = 1.01$ ,  $n_2 = 1.00$ .



Сплошная линия – аппроксимация выражением (1)

Рисунок 30 – Вольт-амперные характеристики структур Al-PVC-ITO и Al-(PVC+1%МУНТ)-ITO

### 3.4 Электрофизических характеристики тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок на кремниевых подложках

Для измерения вольтамперных (ВАХ) характеристик использовалась установка на базе программируемого источника питания APS-7313 и двух прецизионных (величина погрешности <math><0.015\%</math>) мультиметров Tektronix DM4040 в режиме измерения напряжения и тока. Напряжение на алюминиевом электроде изменялось с шагом 0.1-0.5 В с длительностью шага 1 с. Как показали эксперименты, этого времени достаточно для установки стабильного значения тока через структуры. Измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) проводились на частоте 100 kHz с помощью LCR-метра Protek 9216A (погрешность  $\leq 1\%$ ). Все измерения производились в термостатированной камере с контролем температуры.



ВАХ контрольных структур Al/PVC/Si линейны во всем диапазоне используемых напряжений и имеют достаточно малые токи утечки порядка 10-6А, что так же свидетельствует о хороших диэлектрических свойствах пленки чистого PVC. В то же время видно (рис. 31(b)), что добавление в PVC всего лишь 1% МУНТ приводит к увеличению тока на 2 порядка при обратном смещении и на 4 порядка при прямом смещении. Кроме того, вольтамперные характеристики структур Al/PVC+МУНТ/Si приобретают ярко выраженный нелинейный характер, что указывает на наличие механизмов токопереноса, характерного для барьерных структур. Однако используемые нами концентрации МУНТ (1%) слишком малы для включения перколяционного механизма проводимости [66]. Можно предположить, что за механизм переноса тока в данном случае ответственно туннелирование носителей тока между проводящими частицами (в нашем случае МУНТ). В подтверждение этого факта также можно трактовать вид ВФХ структур Al/PVC+МУНТ/Si при отрицательных напряжениях смещения. Возросшие токи утечки препятствуют формированию инверсного слоя и приводят к монотонному падению емкости с ростом обратного смещения. Такой вид ВФХ характерен для МДП-структур с туннельно-тонким диэлектриком [67].

На рис. 32 представлены прямые ветви ВАХ структур Al/PVC/Si и Al/PVC+МУНТ/Si, измеренные при различных температурах. Видно, что с ростом температуры структуры Al/PVC/Si демонстрируют увеличение тока, в то время как для структур Al/PVC+МУНТ/Si характерно противоположное поведение. Иными словами, структуры Al/PVC/Si имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления, а структуры Al/PVC+МУНТ/Si – положительный.

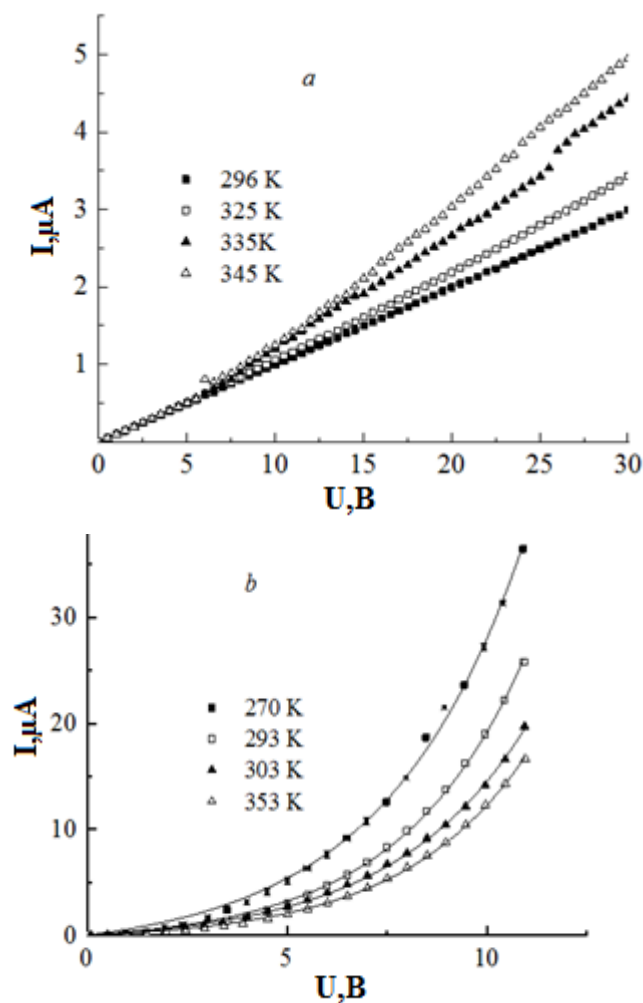


Рисунок 32 - Вольтамперные характеристики структур Al/ПВС/Si (a) и Al/ПВС+МУНТ/Si (b) при прямом смещении при различных температурах (точки – эксперимент, линии на рис.32 (b) – аппроксимация экспоненциальной функцией)

Также измерялись вольт-фарадные (рисунок 33) и вольт-амперные (рисунок 34) характеристики контрольной структуры с использованием кремниевой подложки (Al-ПВС-Si). Вольт-фарадная характеристика имеет типичный вид для МДП-структуры. Типовой анализ такой структуры [70] позволяет оценить толщину диэлектрической пленки и плотность фиксированного заряда в диэлектрике. Толщина пленки в наших структурах получалась в диапазоне  $500 \div 1000$  нм в зависимости от скорости вытяжки подложки из раствора. Плотность заряда составляет величину порядка  $10^9$   $\text{см}^{-2}$ , что является хорошим показателем даже для такого традиционного

диэлектрика как  $\text{SiO}_2$ . Вольт-амперная характеристика имеет линейный вид во всем диапазоне используемых напряжений и достаточно малые токи утечки, что так же свидетельствует о хороших диэлектрических свойствах пленки чистого ПВС.

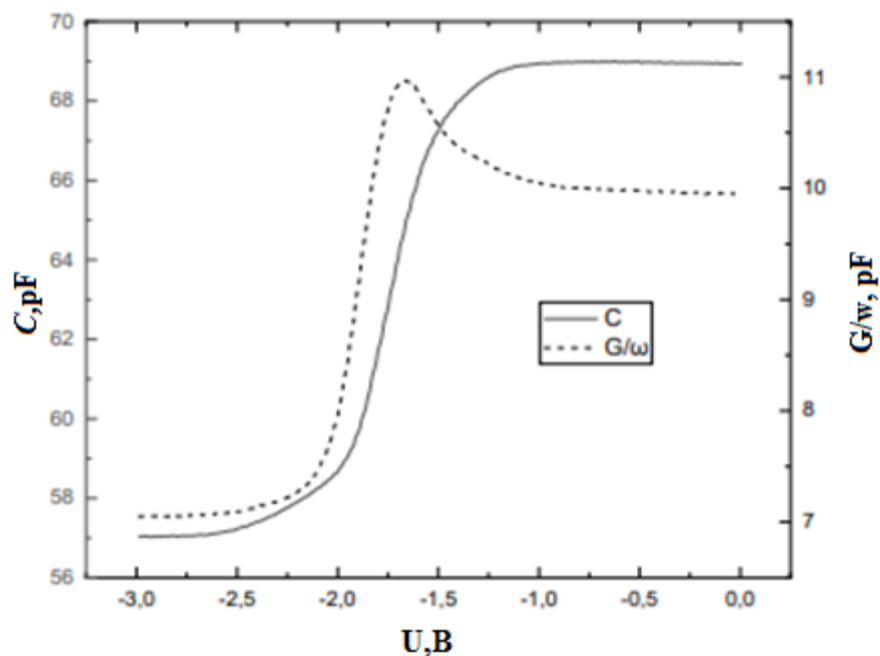


Рисунок 33 – Вольт-фарадная характеристика структуры Al-PVC-Si

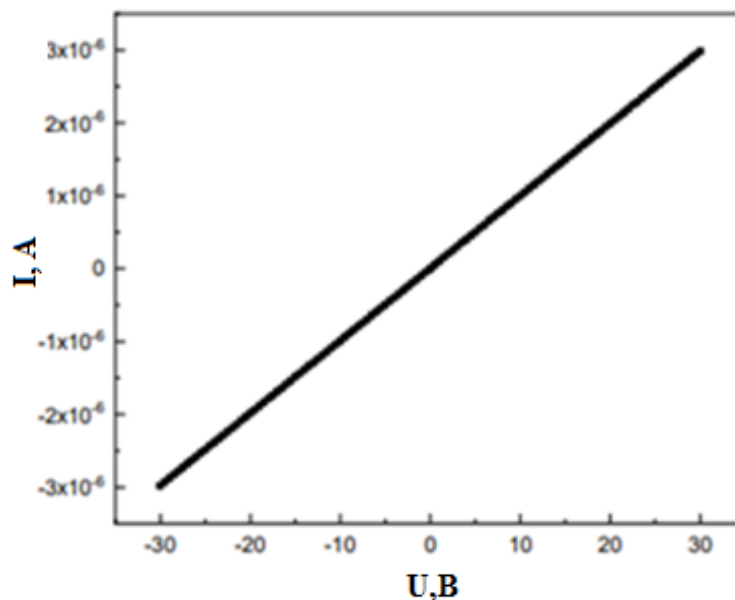


Рисунок 34 – Вольт-амперная характеристика структуры Al-PVC-Si

Вольт-амперные характеристики структур Al-ПВС+МУНТ-Si показаны на рисунке 35. Можно заметить, что добавление всего 1% МУНТ в поливиниловый спирт приводит к увеличению тока на два порядка при обратном смещении и на четыре порядка при прямом смещении. Вольт-амперные характеристики структур с МУНТ явно нелинейные, что свидетельствует о наличии механизма токопереноса, характерного для барьерных структур.

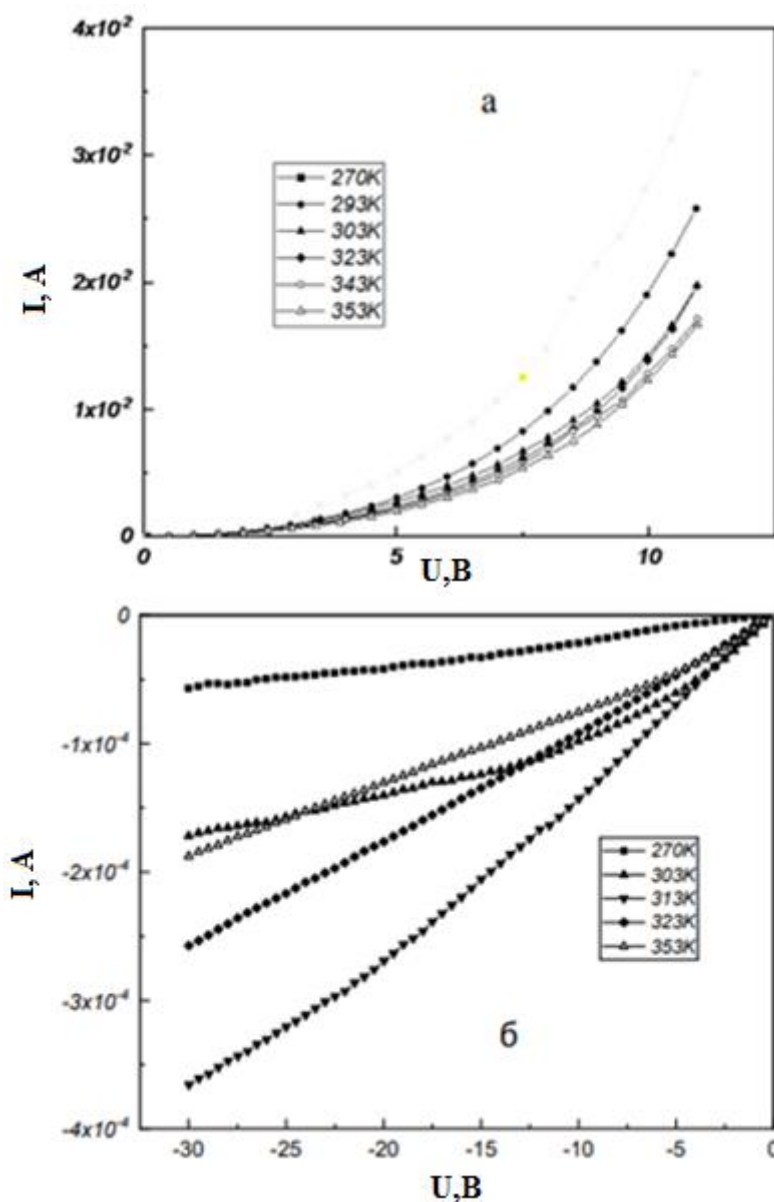


Рисунок 35 – Вольт-амперные характеристики структуры Al-ПВС+МУНТ-Si при прямом (a) и обратном(b) смещении и различных температурах



В [71] показано, что массивы из отоженных и функционализированных кислотами МУНТ проявляют металлические свойства. Следовательно, можно выдвинуть предположение, что полученные нами структуры будут вести себя аналогично диодам Шоттки. Однако анализ температурной зависимости тока при прямом и обратном смещении показывает, что это не так.

На рисунке 36 показаны температурные зависимости тока исследуемых структур при различных напряжениях прямого смещения. Видно, что в отличие от традиционных диодов Шоттки и р-п переходов, ток исследуемых структур экспоненциально спадает с ростом температуры. Иначе говоря, структуры Al – PVA+MWCNT – Si имеют положительный температурный коэффициент сопротивления. В случае обратного смещения, представленного на рисунке 37 зависимость тока от температуры, проявляет еще более сложное поведение. Ток растет вплоть до температур ~315 К и спадает при более высоких температурах.

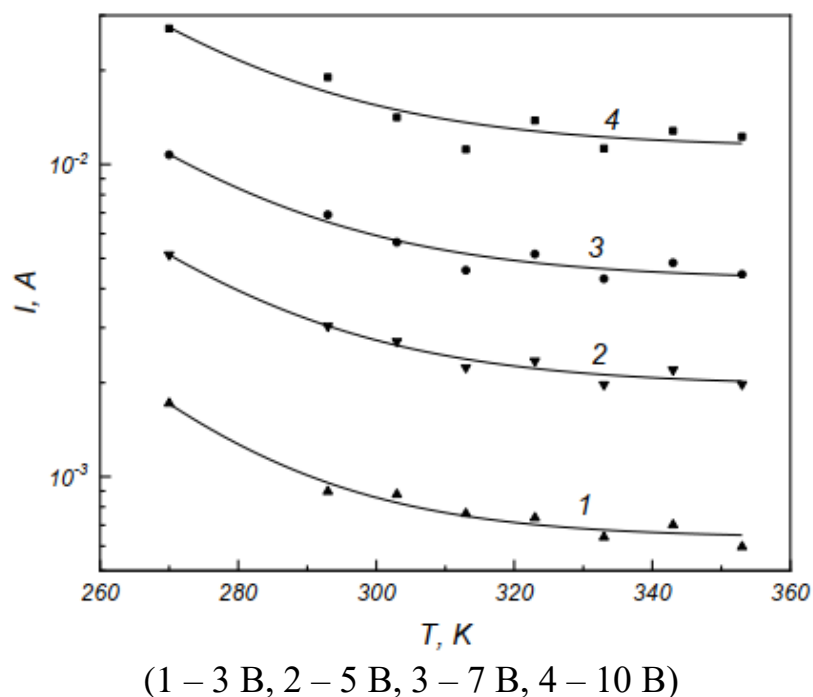
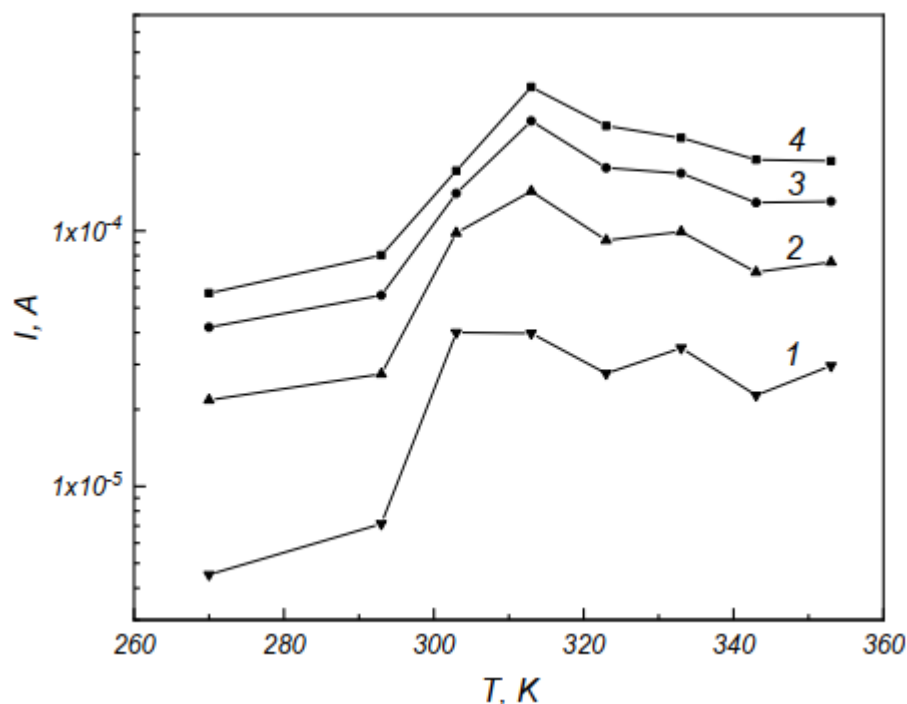


Рисунок 36 – Зависимости тока  $I$  от температуры  $T$  при различных напряжениях прямого смещения для структуры Al – PVA+MWCNT – Si



(1 – 3 В, 2 – 10 В, 3 – 20 В, 4 – 30 В)

Рисунок 37 – Зависимости тока  $I$  от температуры  $T$  при различных напряжениях обратного смещения для структуры Al – PVA+MWCNT – Si

Подобное поведение также может быть объяснено в рамках модели «прыжкового» (или туннельного) токопереноса в композитах с включениями проводящих частиц [68,72]. Вероятность такого процесса характеризуется всего двумя параметрами: высотой энергетического барьера между частицами  $\eta$  и расстоянием между ними  $d$ :

$$T_N \approx \exp(-\eta^{1/2}d) \quad (3)$$

В самом деле, используемые нами концентрации МУНТ (1%) слишком малы для включения перколяционного механизма проводимости [68]. За механизм переноса тока в данном случае ответственно туннелирование носителей тока между проводящими частицами (в нашем случае МУНТ). Такой процесс характеризуется всего двумя параметрами: размером проводящих частиц (МУНТ) и расстоянием между ними.

Нагрев пленки ПВС приводит к ее тепловому расширению, а, следовательно, увеличиваются и расстояния между МУНТ. Поскольку вероятность туннелирования экспоненциально зависит от расстояния туннелирования, такое расширение приводит к экспоненциальному спаду прямого тока. Однако, проведенные нами оценки показали, что учет лишь одного теплового расширения матрицы полимера позволяет добиться согласия с результатами эксперимента при значениях коэффициента линейного теплового расширения  $\sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , что на порядок превышает известные значения для ПВС. Нельзя так же исключать зависимость от температуры высоты энергетического барьера на границе полимер – УНТ. Еще одним фактором, уменьшающим проводимость пленок ПВС+МУНТ с ростом температуры, возможно является температурная зависимость проводимости самих нанотрубок. Так в [69] показано, что массивы из отожженных и функционализированных кислотами МУНТ проявляют металлические свойства. В частности, изменение температуры в диапазоне 300-373 К приводит к изменению удельного сопротивления массива МУНТ на 20%, что также может вносить заметный вклад в наблюдаемые нами зависимости. В случае обратных напряжений смещения, увеличение температуры, по-видимому, в первую очередь приводит к росту тока за счет механизмов термоэмиссии или термополевой эмиссии, и лишь при более высоких температурах начинает играть описанные выше роль механизмы туннельного переноса и уменьшения удельного сопротивления МУНТ, приводящие к уменьшению обратного тока.

### 3.5 Выводы

Исследованы электрофизические характеристики тонкопленочных структур поливинилового спирта (ПВС) с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), полученных с помощью разработанной экспериментальной установки на подложках ИТО и кремниевых подложках.

Установлено, что пленочные структуры ПВС с МУНТ на подложках ИТО имеют нелинейный характер вольт-амперных характеристик, положительный температурный коэффициент сопротивления при прямом смещении и меняющий знак с отрицательного на положительный температурный коэффициент сопротивления при обратном смещении.

Показано, что планарные структуры в виде пленок поливинилового спирта с включением МУНТ, нанесенных на кремниевые подложки, с алюминиевыми контактами проявляют выпрямляющие свойства и их вольт-амперные характеристики имеют несимметричный и нелинейный характер. При прямом смещении структуры имеют положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) в диапазоне температур 270-350 К, тогда как пленочные структуры ПВС без МУНТ проявляют отрицательный ТКС. При обратном смещении у исследованных структур с МУНТ наблюдался ТКС меняющий знак с отрицательного на положительный. Для объяснения полученных зависимостей рассматривается туннельный механизм токопрохождения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были проведен обзор материалов, оборудования и методик получения и исследования тонкопленочных структур с включениями углеродных нанотрубок. Рассмотрены их основные характеристики. Разработана экспериментальная установка для получения тонкопленочных структур с включениями различного процентного содержания углеродных нанотрубок. Получены и исследованы электрофизические свойства тонкопленочных структур полимерных нанокомпозитов. Проведены экспериментальные исследования вольт-амперных, вольт-фарадных характеристик пленок поливинилового спирта с включением многостенных углеродных нанотрубок, нанесенных на подложки из кремния и ИТО. Показано, что указанные структуры имеют нелинейный характер вольт-амперных характеристик, положительный температурный коэффициент сопротивления при прямом смещении и меняющий знак с отрицательного на положительный температурный коэффициент сопротивления при обратном смещении. Также по результатам проведенных экспериментальных исследований ВАХ и ВФХ пленочных структур ПВС с включением МУНТ на кремниевых подложках установлено, что указанные структуры имеют нелинейный характер вольтамперных характеристик, положительный температурный коэффициент сопротивления при прямом смещении и меняющий знак с отрицательного на положительный температурный коэффициент сопротивления при обратном смещении.

По результатам данной работы были написаны и опубликованы статьи:

1. Электрические свойства пленок поливинилового спирта с включениями многостенных углеродных нанотрубок на кремниевых подложках / С. В. Васин, М. С. Ефимов // Радиоэлектронная техника: межвузовский сборник научных трудов, УлГТУ, 2019. – С. 135–141;

2. Исследование электрофизических свойств органических пленок с включениями углеродных нанотрубок / М. С. Ефимов, С. В. Васин // Актуальные проблемы физической и функциональной электроники, Ульяновск, УлГТУ. – С. 246–247;

3. Особенности токопереноса в пленках поливинилового спирта с включениями многостенных углеродных нанотрубок на подложках Si / С. В. Васин, М. С. Ефимов, В.А. Сергеев// Письма в ЖТФ, 2020, том 46, вып. 12, С.26–29.

Также принимались участие в научно-технических конференциях, школах семинарах научно-теоретическом семинаре:

1. Диплом 1ой степени за успехи в научно-исследовательской работе и доклад на студенческой научно-технической конференции (Ульяновск, 17 апреля 2019)

2. Диплом 1ой степени за успехи в научно-исследовательской работе и доклад на студенческой научно-технической конференции (Ульяновск, 16 апреля 2020)

3. Диплом 3ей степени за лучший доклад на 22-ой Всероссийской молодежной научной школе-семинаре “АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ” (Ульяновск, 2019)

Тема доклада: «Исследование электрофизических свойств органических пленок с включениями углеродных нанотрубок»

Ефимов М.С., Васин С.В.

Автор является участником проекта Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ульяновской области (проект № 19-42-730011) по теме: «Синтез и исследование свойств пленочных структур полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками для применения в микроэлектронной сенсорике».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ржевская, С.В. *Материаловедение* / С.В. Ржевская. – М.: Логос, 2004. – 424 с.
2. *Материаловедение и технология металлов: учебное пособие* / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др.; под ред. Г.П. Фетисова. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2005. – 862 с.
3. Пейсахов, А.М. *Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебное пособие* / А.М. Пейсахов, А.М. Кучер. – 3-е изд. – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.
4. *Материаловедение* / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макаров, Г.Г. Мухин и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 648 с.
5. Огнев, А.Ю. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками / А.Ю. Огнев, А.М. Теплых, В.А. Батаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб // *Научный вестник НГТУ*. – 2009. – № 4(37). – С. 115–121.
6. Богатов, В.А. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками / В.А. Богатов, С.В. Кондрашов, И.А. Мансурова, В.Т. Минаков, И.В. Аношкин // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 4. – С. 7–11.
7. Евсеев, Н.Е. Простой метод получения полимерных нанокомпозитов с большим содержанием наполнителя / Н.Е. Евсеев, Д.В. Плешаков, А.А. Сизова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. 31, № 13. – С. 57–59.
8. Schadler, L.S. Creep Mitigation in Composites Using Carbon Nanotube Additives / L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 73. – P. 3842.
9. *Наноструктурные покрытия и наноматериалы* / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Д.А. Колесников. – М.: Либроком, 2013. – 368 с.



10. Яновский, Ю.Г. Тепловое расширение полимерных композитов, наполненных углеродными нанотрубками / Ю.Г. Яновский, Г.В. Козлов, А.И. Буря, Ю.С. Липатов // Физическая мезомеханика. – 2007. – № 10. – С. 63–67.
11. Bekyarova, E. Single-Walled Carbon Nanotubes for Carbon Fiber-Epoxy Composites / E. Bekyarova, E.T. Thostenson, A. Yu, M.E. Itkis, D. Fakhrutdinov, T.-W. Chou, R.S. Haddon // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 17865–17871.
12. Gojny, F.H. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites / F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte // Composites: Part A. – 2005. – V. 36. – P. 1525–1535.
13. Gorbatikh, L. Nano-engineered composites: a multiscale approach for adding toughness to fibre reinforced composites / L. Gorbatikh, S.V. Lomov, I. Verpoest // Procedia Engineering. – 2011. – V. 10. – P. 3252–3258.
14. Sui, G. Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using «liquid nano-reinforcements» / G. Sui, W.H. Zhong, M.C. Lui, P.H. Wu // Material Science and Engineering A. – 2009. – V. 512. – P. 139–142.
15. Gojny, F.H. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content / F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte // Composite Science and Technology. – 2004. – V. 64. – P. 2363–2371.
16. Qiu, J. Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites / J. Qiu, C. Zhang, B. Wang, R. Liang // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – P. 275708–275718
17. Inam, F. Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers / F. Inam, D.W.Y. Wong, M. Kuwata, T. Peijs // J. of Nanomaterials. – 2010. – P. 453420–453431.
18. Sariciftci N. S. et al. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene // Science. 1992. Vol. 258, № 5087. P. 1474-1476.

19. Kraabel B. et al. Ultrafast photoinduced electron transfer in conducting polymer—buckminsterfullerene composites // *Chem. Phys. Lett.*, 1993. Vol. 213, № 3-4. P. 389-394.
20. Wagner H.D. et al. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol.72, № 2. P. 188-190.
21. Qian D. et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76, № 20. P. 2868-2870.
22. Frackowiak E. et al. Nanotubular materials for supercapacitors // *J. Power Sources.* 2001. Vol. 97-98, P. 822-825.
23. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки [Текст] / А. В. Елецкий // *УФН.* – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 45.
24. Раков, Е. Г. Нанотрубки и фуллерены [Текст]: учебное пособие / Е. Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с. – ISBN 5-98699-0009-9
25. Sandler J.K.W. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites // *Polymer.* 2003. Vol. 44. P. 5893–5899.
26. Chebil A. et al. Synthesis characterization, optical and electrical properties of polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotube nanocomposites: A composition dependence study // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* Elsevier, 2019. Vol. 243, № April. P. 125–130.
27. Ramasubramaniam R. et al. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, № 14. P. 2928-2930.
28. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М.: Едиториал УРСС, 2002. - 112 с.
29. Scher H., Zallen R. Critical density in percolation processes // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53. P. 3759– 3761.
30. Carrara S. et al. Methods to fabricate nanocontacts for electrical addressing of single molecules // *Sensors Actuat. B: Chem.* 2005. Vol. 105, № 2. P. 542-548.

31. Соловьянчик Л.В. и др. Новый подход для придания ПКМ функциональных свойств // Труды ВИАМ . – 2017. - №4 (52). – С. 42-51
32. Сюрик, Ю. В. Разработка и исследование технологических основ создания пленок полимерных нанокомпозитов с углеродными наноструктурами для устройств микроэлектронной сенсорики. - Диссертация на соиск. уч. степ. канд. техн. наук, Таганрог, 2012.
33. Li, C., Thostenson, E., Chou, T. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their compo sites: A review // Composites Science and Technology. 2008. V. 68. № 6. P. 1227-1249.
34. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. Vol. 354. № 7. P. 56-58.
35. Раков Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934-973.
36. Томишко М.М. и др. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Рос. хим. журн. 2008. № 5. С. 39-43.
37. В.И. Трефилов, Фуллерены – основа материалов будущего [Текст] / В. И. Трефилов Д.В. Щур, Б.П. Тарасов и др.// Киев: АДЕФ. – 2001. – С. 148.
38. Electronic structure of chiral graphene tubules [text] / R. Saito [et al.]// Appl. Phys. Lett. – 1992. – V. 60. – P. 2204. – ISSN 0003-6951.
39. Елецкий, А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства [Текст] / А. В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401.
40. Treacy, M. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [text] / M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson // Nature. – 1996. – V. 381. – P. 678.
41. Delgado J.L. The nano-forms of carbon [text] / J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martin // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – N 13. – P. 1417–1426. – ISSN: 1364-5501.

42. Delgado J.L. The nano-forms of carbon [text] / J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martin // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – N 13. – P. 1417–1426. – ISSN: 1364-5501.
43. Berber, S. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [text] / S. Berber, Y-K. Kwon, D. Tománek // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 4613–4616. – ISSN: 0031-9007.
44. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter/ Iijima S., Ichihashi T. // *Nature* 1993; 363: 603–5.
45. Nikolaev P. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide/ Bronikowski MJ, Bradley RK, Rohmund F, Colbert DT, Smith KA, et al. // *Chem Phys Lett* 1999; 313: 91–7.
46. Joseyacaman M. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure /, Mikiyoshida M, Rendon L, Santiesteban JG // *Appl Phys Lett* 1993; 62: 657–9.
47. Huang S.M. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using fast-heating chemical vapor deposition process/ Woodson M, Smalley RE, Liu J. // *Nano Lett* 2004; 4: 1025–8.
48. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок [Текст] / Э. Г. Раков // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41–57.
49. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокн [Текст] / Э. Г. Раков // *Российский химический журнал.* – 2004. – Т. 69. – № 5. – С. 12–20.
50. Sen, R. Carbon nanotubes by the metallocene route [text] / R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 267. – N 3-4. – P. 276–280. – ISSN: 0009-2614.
51. Лабораторное оборудование «ДВ-эксперт» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dv-expert.org/laboratornoe-oborudovanie/ultrazvukovoj-gomogenizator/hielscher/ultrazvukovoy-protessor-up50h>, свободный.

52. Лабораторное оборудование «ПФ Оптимум» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.optimum-lab.ru/product/ultrazvukovoj-gomogenizator-bandelin-sonopuls-hd-4100/>, свободный.
53. Лабораторное оборудование «Directindustry» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pdf.directindustry.com/pdf/nadetechnovations-sl/nd-layer-by-layer-coaters/114803-692453.html>, свободный.
54. Лабораторное оборудование «Apexicindia» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.apexicindia.com/products/dip-coating-unit/xdip-sv1>, свободный.
55. Учебные материалы «Studwood» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://studwood.ru/1102340/matematika\\_himiya\\_fizika/vakuumnyy\\_universalnyy\\_post](https://studwood.ru/1102340/matematika_himiya_fizika/vakuumnyy_universalnyy_post) свободный.
56. Кафедра Физики электротехнических материалов и компонентов (ФТЭМК) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ftemk.mpei.ru/ncs/ips/mii4.htm> свободный.
57. Лабораторное оборудование «Актаком» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.aktakom.ru/kio/index.php?ELEMENT\\_ID=7194](https://www.aktakom.ru/kio/index.php?ELEMENT_ID=7194) свободный.
58. Лабораторное оборудование «Biosan» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://biosan.lv/ru/products/ch-3-150/> свободный.
59. Лабораторное оборудование «Мир техники» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.mir-technics.ru/products/rigol-mso-1104-z-tsifrovoy-ostsillograf-3166?utm\\_source=direct&utm\\_medium=cpc&utm\\_term=MSO1104Z&utm\\_campaign=43791806&utm\\_content=v2%7C%7C7599741988%7C%7C16992761087%7C%7CMSO1104Z%7C%7C1%7C%7Cpremium%7C%7Cnone%7C%7Csearch%7C%7Cno&yclid=18206266681465005972](https://www.mir-technics.ru/products/rigol-mso-1104-z-tsifrovoy-ostsillograf-3166?utm_source=direct&utm_medium=cpc&utm_term=MSO1104Z&utm_campaign=43791806&utm_content=v2%7C%7C7599741988%7C%7C16992761087%7C%7CMSO1104Z%7C%7C1%7C%7Cpremium%7C%7Cnone%7C%7Csearch%7C%7Cno&yclid=18206266681465005972) свободный.
60. Jin Z, Sun X, Xu G, Goh SH, Ji W. Nonlinear optical properties of some polymer/multi-walled carbon nanotube composites. Chem Phys Lett 2000;318:505–10.

61. Абдрхимов, Р. Р. Сенсоры давления и температуры на основе суспензии эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок / Р. Р. Абдрхимов, С. Б. Сапожников, В. В. Синицин // Вестник ЮУрГУ: Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника» 2013 – том 13, №4 – стр.16 – 23/
62. Proceedings of the Confer. on Radiation Effects in Semiconductors. J. Appl. Phys., 30, No.8 (1959).
63. Программирование микроконтроллеров «Micro-pi» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://micro-pi.ru/arduino-nano-v3-0-%D0%BE%D0%B1%D0%B7%D0%BE%D1%80-%D0%B4%D1%80%D0%B0%D0%B9%D0%B2%D0%B5%D1%80%D0%B0/> свободный.
64. Chiquito A.J. Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices/ Chiquito A.J., Amorim C.A., Berengue O.M., Araujo L.S., Bernardo E.P., Leite E.R. // J. Phys. Condens. Matter. 2012. Vol. 24, № 22. P. 225303.
65. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1984, 456 с.
66. Chebil A., Doudou B.B., Dridi C., Dammak M. // Mater. Sci. Eng. B. 2019. Vol. 243. P. 125–130. DOI: 10.1016/j.mseb.2019.04.004
67. Dubey P.K., Filikov V.A., Simmons J.G. // Thin Solid Films. 1976. Vol. 33, № 1. P. 49–63. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90588-5
68. Ambrosetti G., Balberg I., Grimaldi C. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. № 13. P. 134201. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.134201
69. Сергеев В.А., Климов Е.С., Фролов И.В. // ЖТФ. 2019. Т. 89, № 8. С. 1223 - 1228.
70. Сергеев В.А. и др. Влияние функционализации на электропроводность и шумовые характеристики массивов многостенных углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2019. Т. 89, № 8. С. 1223 – 1228.

71. Ambrosetti G. et al. Percolation-to-hopping crossover in conductorinsulator composites // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2010. Vol. 82, № 13. P. 134201.

72. Chebil A. et al. Synthesis characterization, optical and electrical properties of polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotube nanocomposites: A composition dependence study // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. Elsevier, 2019. Vol. 243, № April. P. 125–130.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Текст программы микроконтроллера для управления вращением электродвигателя

```
#define P 8100 // Начальная задержка для разгона двигателя
#define x 3 // Номер пина к обмотке x
#define y 4 // Номер пина к обмотке y
#define z 5 // Номер пина к обмотке z
unsigned int p; // Переменная задержки для разгона
long time_pass; // Таймер
byte i = 1; // Счётчик цикла управления фазами двигателя
void setup()
{
    p = P; // Присваиваем начальное значение задержки для разгона
    pinMode(x, OUTPUT); // Установили пины, работающие с
двигателем на вывод данных
    pinMode(y, OUTPUT);
    pinMode(z, OUTPUT);
    digitalWrite(x, LOW); // Установили начальную фазу двигателя,
можно начать с любой из 6 фаз
    digitalWrite(y, HIGH);
    digitalWrite(z, LOW);
    time_pass = micros(); // Обнуление таймера
}
void loop()
{
    if ((i < 7) && (micros() - time_pass >= p)) // Если счётчик имеет
номер от 0 до 6, и время ожидания смены фазы прошло
    {
        time_pass = micros(); // Обнуляем таймер
```



```
if (i == 1) { digitalWrite(z, HIGH); }
if (i == 2) { digitalWrite(y, LOW); }
if (i == 3) { digitalWrite(x, HIGH); }
if (i == 4) { digitalWrite(z, LOW); }
if (i == 5) { digitalWrite(y, HIGH); }
if (i == 6) { digitalWrite(x, LOW); }
  i++; // Плюсуем счётчик фазы
}
if (i >= 7) // Если счётчик переполнен
{
  i = 1;
  if (p > 1350) {p = p - 100;} // Если двигатель ещё не вошёл в
максимальную скорость - сокращаем время смены фазы
}
}
```

## Вакуумный универсальный пост ВУП-5

Вакуумный универсальный пост ВУП-5 (рисунок П.1) специализирован для того чтобы, наносить пленки металлов, полупроводников и диэлектриков способом высокочастотного магнетронного распыления.

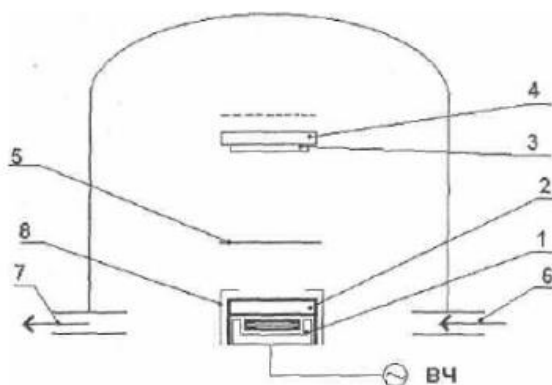


Рисунок П.1 – Вакуумный универсальный пост

Устройство ВУПа состоит вакуумной и электрической частей. Вакуумная стойка включает в себя: вакуумную систему, систему напуска газов, распределительную панель и источник питания для подогрева подложек. В верхней части стойки смонтирована панель управления. Электрическая стойка состоит из источника высокочастотного напряжения, источников питания и управления. Система магнетронного распыления установлена в рабочем объеме устройства, схематическое изображение которого представлено на рисунке П.2.

Перед нанесением на катод магнетрона 1 с помощью электротермического и токопроводящего клея устанавливается мишень 2 распыляемого материала. Подложки 3, на которые наносятся пленки, устанавливаются в подложкодержателе печи 4. Температура подложки контролируется хромель-алюмелевой термопарой. Начальный вакуум для предварительной очистки рабочей камеры доводится до  $2 \cdot 10^{-4}$  Па с помощью диффузионного насоса. Используя электронную систему напуска через впуск 6 производят напуск рабочего газа, например, Ar или же смеси газов.

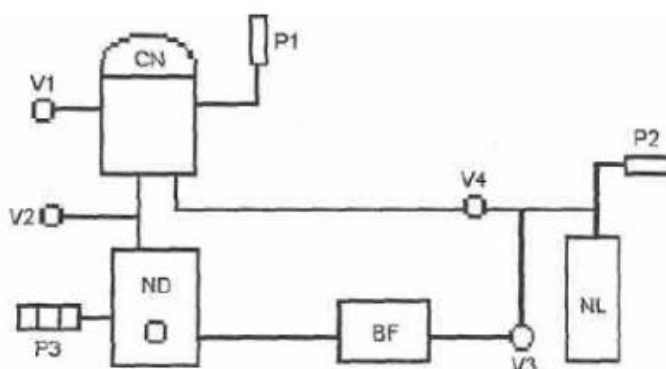
Высокочастотное напряжение подается на катод МРС от генератора через высокочастотный вакуумный ввод.



1 – магнетронное устройство; 2 – мишень; 3 – подложка; 4 – подложкодержатель – печь; 5 – заслонка; 6 – система надпуска; 7 – система откачки; 8 – анод-экран

Рисунок П.2 – Схема установки осаждения

Система магнетронов ВУП-5 управляется с помощью пульта управления. Пульт обеспечивает доступ к режимам работы вакуумной системы, а также к нагреву подложек, управлению впускной системой и высокочастотным генератором во время процесса осаждения. Схема вакуумной коммутации ВУП-5 показана на рисунке П.3.



CN - рабочий объем; V1, V2 - вакуумные клапаны ручного привода; NL – насос форвакуумный; ND- насос диффузионный; V3, V4 – вакуумные клапаны электронного управления; BF - баллон форвакуумный; P1, P2 – датчики давления термопарные ПМТ-1; P3-датчик давления ионизационный ПМИ

Рисунок П.3 – Схема и вид вакуумной коммутации ВУП-5

Основные параметры и характеристики системы магнетронного распыления ВУП-5:

- остаточное давление в камере, создаваемое диффузионным насосом при охлаждении ловушки азотом, составляет  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па;
- время откачки 30 мин;
- максимальное напряжение высокочастотного- генератора 3 кВ;
- частота высокочастотного - напряжения 13,56 МГц;
- максимальная мощность высокочастотного- генератора 600 Вт;
- температура подложек до  $1000^{\circ}\text{C}$ ;
- время нагрева подложек 30 мин.

**Микроинтерферометр Линника МИИ-4**

Микроинтерферометр Линника МИИ-4 представлен на рисунке П.4. Предназначен для зрительной оценки, измерения и фотографирования высоты шероховатости поверхностей.



Рисунок П.4 – Микроинтерферометр Линника МИИ-4

Основной принцип работы прибора реализован на явлении интерференции света. Для того чтобы получить систему двух волн, которые создадут интерференцию, в одной используют разделение светового пучка (исходящего из одной точки источника света) на наклонную, плоскопараллельную пластинку с полупрозрачным разделительным покрытием. В результате интерференции двух волновых систем интерференционные полосы наблюдаются в фокальной плоскости окуляра. Немного переместив исследуемую поверхность вверх или вниз, можно изменить ход луча на двойную величину перемещения поверхности, это происходит потому что свету необходимо пройти это расстояние дважды

[56]. Если изменить ход луча в одной ветви прибора, это повлечет изменение разности хода интерферирующего луча, в результате чего полосы в поле зрения сместятся. В случае если на исследуемой плоскости имеются неровности, в этом месте будет разность хода и, поэтому, полосы будут смещены. После определения границ пленки, используя встроенный микроскоп мы наблюдали интерференцию света, по которой была рассчитана толщина полученной нами пленки по формуле:

$$D = \frac{\Delta X}{X} \cdot 0.273 ,$$

где  $\Delta X$  – расстояние между линиями по обе стороны границы пленки,  
 $X$  – расстояние между соседними линиями.