

На правах рукописи

Беседина Ксения Николаевна

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ УПРАВЛЯЕМОГО ФОРМИРОВАНИЯ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОПАЛОВЫХ
НАНОСТРУКТУР

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент Панфилова Е.В.

Москва – 2014

2

Работа выполнена в Московском государственном техническом
университете имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель: **Панфилова Екатерина Вадимовна**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Самойлович Михаил Исаакович, доктор физико-математических наук,
профессор, начальник отдела метаматериалов и нанокompозитов ОАО
ЦНИТИ "ТЕХНОМАШ"

Шитов Владимир Александрович, кандидат технических наук, главный
специалист ОАО «НПО Геофизика НВ»

Ведущая организация: **ОАО «НИИ ВТ им. С.А. Векшинского»**

Защита состоится «02» августа 2014 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.18 при Московском государственном
техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, ул.
2-я Бауманская, д. 5, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и
на сайте www.bmstu.ru.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просьба
направлять по адресу: 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

Телефон для справок: (499) 267-09-63

Автореферат разослан «15» августа 2014 г.

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана



2061648

Беседина К.Н. Разработка м

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Цветков Ю. Б.

31/08

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Перспективы развития современной электронной техники связываются с наноструктурированными материалами. Во всем мире осуществляется активный поиск и разработка новых технологий, основанных на физических процессах самоорганизации наноструктурированных систем, которые позволили бы миниатюризировать элементы с возможным улучшением требуемых значений выходных параметров и повысить технологичность их производства.

Яркими примерами таких наноструктурированных систем, являются планарные структуры, создаваемые посредством вакуумного осаждения материалов на поверхность тонких пленок синтетического опала. Синтетический опал – самоорганизующаяся из коллоидного раствора плотноупакованная строгоупорядоченная ГЦК-структура, состоящая из глобул диоксида кремния SiO_2 (кремнезема), размер которых составляет сотни нанометров. Перспективы использования опаловых наноструктурированных систем связаны с созданием на основе опаловых матриц элементов фотоники, сенсорики и СВЧ-техники.

Исследованиями формирования упорядоченных самоорганизующихся структур и приборов на основе опаловых матриц занимались Самойлович М.И., Белянин А.Ф., (формирование, исследование свойств и создание приборов на основе синтетических опаловых матриц), Булыгина (Панфилова) Е.В. (получение опаловых нанокомпозитов и элементов на их основе), Цветков М.Ю. (разработка элементов фотоники), Емельченко Г.А. (получение массивных и тонкопленочных синтетических опаловых матриц, исследование свойств нанокомпозитов на их основе), Горелик С.С. (исследование оптических свойств фотонных кристаллов на основе опаловых матриц) и другие.

Технология изготовления коллоидных систем кремнезема хорошо отработана и позволяет получать растворы с высокой степенью однородности глобул по размерам. Однако в процессе самоорганизации в матрицу глобулы кремнезема могут быть деформированы, что неизбежно отразится на свойствах формируемой структуры. Например, при изменении размера глобулы диаметром 400 нм в направлении перпендикулярном поверхности на 10% положение фотонной запрещенной структуры зоны смещается на величину порядка 80 нм. На сегодняшний день вопросы формирования опаловых структур с заданными геометрическими характеристиками (размером глобул, расстоянием между слоями глобул, плотностью упаковки и параметрами рельефа поверхности пленки опала и пленки осажденного на его поверхность материала) остаются открытыми.

Таким образом, существует необходимость анализа процесса формирования планарных опаловых структур, создания математической модели, связывающей режимы формирования матрицы тонкой опаловой

пленки и ее геометрические параметры, и разработки технологии управляемого формирования тонких пленок синтетического опала.

Цель:

Разработка научных основ управляемого формирования заданной геометрии матриц тонких опаловых пленок для их использования в изделиях микро и наноэлектроники.

Задачи:

1. Проанализировать методы формирования синтетических опаловых матриц, выявить факторы, приводящие к деформации составляющих матрицу глобул кремнезема и исследовать влияние выявленных управляемых факторов на деформацию и геометрические характеристики синтетических опаловых матриц.

2. Разработать математическую модель процесса формирования тонких опаловых пленок, определяющую зависимости геометрических характеристик синтетических опаловых матриц от методов и режимов их формирования и проверить ее экспериментально.

3. Разработать методики и оснастки для проведения экспериментальных исследований опаловых структур.

4. Изготовить образцы тонких опаловых пленок и структур на их основе, исследовать влияние деформации глобул в опаловых матрицах на оптические и электрофизические свойства опаловых наноструктур.

5. Провести анализ возможности использования изготовленных структур в электронной технике и фотонике.

Научная новизна работы:

1. Теоретически обоснована возможность управления самоорганизующимся процессом формирования синтетической опаловой матрицы и получения опаловой матрицы с заданной деформацией глобул, и, соответственно, заданными плотностью упаковки глобул, расстоянием между глобулярными слоями и рельефом поверхности.

2. Теоретически выявлены и экспериментально подтверждены зависимости между условиями осуществления самоорганизующегося процесса формирования опаловых матриц и их геометрическими параметрами.

3. Разработана математическая модель процесса формирования опаловой матрицы, определяющая пути управления геометрией опаловой матрицы.

4. Получены экспериментальные зависимости оптических и электрофизических характеристик наноструктур, сформированных на основе тонких опаловых пленок, полученных методами вертикального вытягивания и подвижного мениска, от степени деформации глобул в этих пленках.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика получения матрицы тонкой опаловой пленки с заданными плотностью упаковки глобул, расстоянием между глобулярными слоями и рельефом поверхности.

2. Выявлены наиболее эффективные в плане деформирования глобул режимы процессов седиментации и вертикального вытягивания.

3. Получены и исследованы образцы газочувствительного элемента и оптического волновода, функциональные характеристики которых были улучшены за счет использования тонких опаловых пленок с заданной деформацией глобул.

4. Разработанные методики экспериментальные стенды используются в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении».

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность основывается на проведенном комплексном анализе результатов теоретических данных и экспериментальных исследований. Результаты экспериментов обработаны и подтверждены статистическими методами. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации обоснованы теоретическими решениями и экспериментальными данными и не противоречат известным положениям.

На защиту выносятся:

1. Результаты анализа методов формирования синтетических опаловых матриц, согласно которым выявлены существующие факторы, обуславливающие деформацию составляющих матрицу глобул.

2. Результаты математического моделирования процесса формирования тонкой опаловой пленки, согласно которым выявлены зависимости между геометрическими характеристиками опаловой матрицы (деформацией, расстоянием между слоями, размерами глобул, высотой рельефа) от ее формирования (методов и режимов).

3. Результаты АСМ-исследований тонкопленочных опаловых структур и поверхности нанесенных на них тонких пленок золота и диоксида олова толщиной сопоставимой с величиной исходного рельефа, согласно которым варьирование скоростью вертикального вытягивания является наиболее эффективным способом получения заданной геометрии опаловой матрицы и заданного рельефа поверхности опаловой наноструктуры в целом.

4. Результаты исследований образцов чувствительных элементов газовых сенсоров, сформированных на основе тонкопленочных опаловых структур, согласно которым управление скоростью вертикального вытягивания позволяет добиться улучшенной газочувствительности по сравнению с элементами, сформированными на гладкой поверхности.

Апробация работы:

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXXIV Международной молодежной научно-технической конференции учащихся, студентов, аспирантов и молодых ученых «Гагаринские чтения» (Москва, 2008), на 4-й студенческой научно-инженерной выставке «Политехника» (Москва, 2009), на 2-й Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Нанотехнологии» (Москва-Калуга, 2009), на XIV, XV и XVIII

Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 2008, 2009, 2012), на XV и XVI научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (Сочи, 2008, 2009), 9-й Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ (Москва, 2009).

Положенные в основу диссертации разработки удостоены Союзом машиностроителей России звания лучшего инновационного проекта и отмечены премией Президента РФ в поддержку талантливой молодежи.

Внедрение результатов работы

Материалы диссертационной работы и полученные результаты использованы в учебном процессе кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Результаты работы целесообразно использовать при проектировании перспективной элементной базы функциональных изделий оптоэлектроники, волоконной и интегральной оптики, микро и нанoeлектроники.

Публикации:

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 15 докладов на всероссийских и международных научно-технических конференциях, 1 статья в научно-популярном журнале «Техника молодежи» и получен 1 патент на изобретение (№2467362).

Личный вклад автора:

Проведение анализа современного состояния исследований в области прикладного использования тонкопленочных наноструктур на основе матриц синтетического опала, а также особенностей технологий их формирования, разработка математической модели, позволяющей прогнозировать геометрические характеристики опаловых матриц в зависимости от режимов и методов ее формирования, разработка технологии изготовления и исследования образцов тонких опаловых пленок и структур на их основе, проведение экспериментов по исследованию оптических и электрофизических характеристик тонкопленочных опаловых наноструктур и газочувствительного элемента на их основе, обработка результатов исследований на аналитическом оборудовании.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 101 наименования. Работа содержит 153 страницы машинописного текста, в том числе 10 таблиц и 124 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определена цель и поставлены задачи работы, сформулированы положения, определяющие новизну и практическую ценность полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены результаты анализа современного состояния исследований в области прикладного использования

тонкопленочных наноструктур на основе матриц синтетического опала, а также особенностей технологий их формирования.

Матрица синтетического опала представляет собой строгоупорядоченную самоорганизующуюся структура, состоящую из сфер диоксида кремния размером 200-900 нм, организованных в ГЦК решетку. Глобулы диоксида кремния формируются при осуществлении гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии аммиака и этилового спирта, в ходе химических реакций происходит агрегация частиц диаметром 2,5-3 нм до тех пор, пока не образуются сферические глобулы определенного диаметра. Строение опаловой матрицы обуславливает наличие у структур на ее основе ряда уникальных свойств, которые могут быть использованы при создании изделий электронной техники. Наличие фотонной запрещенной зоны делает возможным использование таких структур в оптоэлектронике: системах дифракционного ввода и вывода оптического излучения, преобразования мод, спектрально-частотной фильтрации, квантовых компьютерах. Квантоворазмерные эффекты могут найти применение в системах передачи информации и преобразования энергии. Развита поверхность синтетического опала может быть использована в сенсорики, например, при производстве газочувствительных элементов.

Известно, что формирование опаловых матриц осуществляется с использованием золь-гель технологий, основными методами формирования опаловых матриц являются метод естественной седиментации, метод вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора и метод подвижного мениска, являющийся, по сути, частным случаем предыдущего метода. Обнаружено, что при формировании пленок из коллоидных растворов форма содержащихся в нем глобул при осаждении на подложку зачастую изменяется со сферической на эллипсоидную, то есть происходит деформация глобул. Возникающая деформация глобул, с одной стороны, может привести к нежелательному изменению свойств опаловых структур. С другой стороны, при наличии возможности получения опаловых пленок с заданной степенью деформации глобул, она может быть использована для улучшения характеристики создаваемых изделий.

Следовательно, технологически важной задачей является формирование тонких опаловых пленок с заданным размером и формой образующих их частиц. Для этого необходимо научиться управлять самоорганизующимся процессом их формирования.

Во второй главе представлено математическое моделирование процесса формирования опаловой матриц с получением зависимости геометрических характеристик опаловой матрицы (формы, размеров пятна контакта глобул, высота рельефа) от режимов и методов ее формирования, и анализ его результатов применительно к методам седиментации и вертикального вытягивания

Непосредственно процесс осаждения глобул можно разделить на три фазы. Первая фаза: глобулы находятся в растворе в свободном движении, на

отдалении друг от друга. Вторая фаза: глобулы сближаются за счет испарения раствора и действия силы тяжести, они находятся в зоне действия сил взаимного притяжения и отталкивания между глобулами. Третья фаза: глобулы сформировали опаловую матрицу, раствор практически испарился, но между глобулами остаются капиллярные мосты. Деформация (смятие) глобул происходит непосредственно при переходе от второй к третьей фазе.

Для расчета величины деформации необходимо определить соотношение сил, действующих на глобулу на каждой фазе и задающих характер перемещения частиц и формирования матрицы. На расстояниях между глобулами, при которых взаимодействуют адгезионные части двойного электрического слоя глобул, применялась адгезионная модель Джонсон-Кенделла-Робертса, учитывающая адгезионное взаимодействие между слегка деформируемыми глобулами и соотносящая площадь контакта с эластичными свойствами материала и силой межфазного взаимодействия. На очень коротких расстояниях, где существенную роль играет взаимодействие диффузных частей двойного электрического поля глобул, для расчета результирующей силы использовалась модель Герца-Миндлина с учетом теории Кралчевского П.А.

Результирующая сил, действующих на глобулы, определяет нормальную (сдавливающую) силу, влияющую на величину смятия глобул диоксида кремния. Величина смятия зависит от определяющих величину нормальной силы факторов: метода формирования опаловых наноструктур и режимов осуществления метода. При их анализе выявлено, что механизмы формирования опаловой матрицы седиментацией и вертикальным вытягиванием различны.

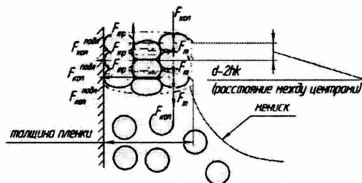


Рис.1.

С учетом теорий Герца-Миндлина и Кралчевского П.А. состояние глобул, формирующих опаловую пленку на вертикально вытягиваемой из коллоидного раствора подложке, при переходе от второй к третьей фазе (Рис.1) может быть описано выражением, которое позволяет определить деформацию глобул через величины смятия глобул δ и радиус пятна контакта между глобулами:

Метод вертикального вытягивания: переход к третьей фазе формирования опаловой матрицы

$$\rho V g \frac{v}{2r-2\delta} - 16\delta^3 \frac{rE^*{}^2}{9} - 2\mu\pi\sigma \frac{(r^2-\delta)\sin^2\zeta}{2r-2\delta} v + 2\pi(k-1)\sigma \frac{\sin^2\zeta((k-1)2r+(r+\sqrt{\delta r}))^2}{2r-2\delta} = 0 \quad (1)$$

где ρ - плотность раствора, г/м³, V - объем глобулы, м³, g - ускорение свободного падения, м/с², δ - величина смятия глобулы, м; r - радиус глобулы, м, E - модуль упругости кремнезема, МПа, μ - коэффициент трения между глобулами диоксида кремния, σ - коэффициент поверхностного

натяжения, Н/м, ζ – угол смачивания, град, v – скорость вытягивания подложки, м/с, k – количество слоев глобул.

Радиус пятна контакта определяется по формуле:

$$a = \sqrt[3]{r * \delta}, \quad (2)$$

где δ – величина смятия глобулы, м; r – радиус глобулы, м.

В зависимости от величины смятия глобулы и исходного диаметра глобулы диоксида кремния размер глобулы в направлении перпендикулярном поверхности опаловой матрицы рассчитывается следующим образом:

$$R_{gl} = 2 \frac{r^3}{(r - \delta)^2} \quad (3)$$

Представленная математическая модель позволяет решить обратную задачу: определить требуемую скорость вытягивания исходя из заданных геометрических параметров опаловой пленки, формируемой методом вертикального вытягивания.

Результаты математического моделирования свидетельствуют о том, что фактором, наиболее сильно влияющим на деформацию глобул, является скорость вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора кремнезема, при ее увеличении радиус пятна контакта уменьшается, размер глобулы в направлении перпендикулярном поверхности подложки (Рис.2), высота рельефа поверхности, межглобулярное расстояние, площадь поверхности увеличиваются. При определенном значении скорости вытягивания (для глобул размером 400 нм - 39 мкм/с) деформация глобул происходит менее выражено (Рис.2а).

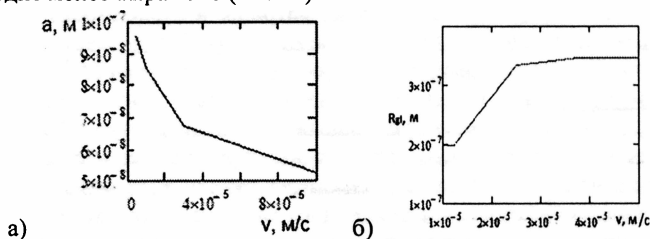


Рис.2.

Зависимость радиуса пятна контакта a , м, (а) от скорости вытягивания подложки v , м/с; и размера глобулы в направлении перпендикулярном поверхности опаловой матрицы R_{gl} , м (б) от скорости вытягивания подложки v , м/с из коллоидного раствора с диаметром глобул 400 нм

При анализе процесса получения опаловых пленок методом седиментации было учтено, что определяющие состояние глобулы силы действуют по двум взаимноперпендикулярным осям, поэтому влияние капиллярных сил и силы тяжести на деформацию необходимо рассматривать с учетом смятия глобулы в вертикальном δ_v и горизонтальном направлениях δ_h .

$$\sqrt{r\delta_x}^3 \frac{4E^*}{3r} - 4r\pi\sigma \frac{(r_{cp1} \sin(\zeta_1))^2}{l_{pod}(2r-2\delta_x)} + \mu \left[2\pi(k-1)\sigma \frac{(r_{cp2} \sin(\zeta_2))^2}{2r-2\delta_y} \right] = 0, \quad (4)$$

где δ_y и k определяются из выражений:

$$\rho V g k - \sqrt{r\delta_y}^3 \frac{4E^*}{3r} + 2\pi(k-1)\sigma \frac{(r_{cp2} \sin(\zeta_2))^2}{2r-2\delta_y} = 0, \quad (5)$$

$$k = \frac{8 \cdot 10^{12} V_{ma} r^2}{S_{pod}} \quad (6)$$

где ρ - плотность раствора, г/м³, V - объем глобулы, м³, g - ускорение свободного падения, м/с, δ_x - величина смятия глобулы в горизонтальном направлении, δ_y - величина смятия глобулы в вертикальном направлении, r - радиус глобулы, м, r_{cp} - радиус до мениска, м, E - модуль упругости кремнезема, МПа, μ - коэффициент трения между глобулами диоксида кремния, σ - коэффициент поверхностного натяжения, Н/м, ζ - угол смачивания, град, V_{ma} - объем используемого коллоидного раствора, л, k - количество слоев глобул, S_{pod} - площадь подложки, м², l_{pod} - длина подложки, м.

Анализ представленных зависимостей свидетельствует о том, что достоинством метода вертикального вытягивания является возможность плавно варьировать скоростью вытягивания, определяющей деформацию глобул, что обеспечивает управляемое формирование пленки с заданными выходными характеристиками.

На основе полученных результатов была создана методика, позволяющая определить геометрию матрицы в зависимости от метода и режимов ее формирования, либо, определить необходимые метод и режимы для получения структуры с заданной геометрией.

Третья глава посвящена разработке технологии изготовления и исследования образцов тонких опаловых пленок и структур на их основе.

Для исследования были изготовлены образцы тонких опаловых пленок и тонкопленочные опаловые наноструктуры вида пленка золота Au - опаловая пленка и пленка диоксида олова SnO₂ - опаловая пленка.

Тонкие опаловые пленки были сформированы методами седиментации, подвижного мениска и вертикального вытягивания из коллоидного раствора с диаметром частиц 400 нм, для осуществления последнего метода была разработана соответствующая оснастка, представляющая собой подъемный механизм, вертикально вытягивающий подложку под углом 90 град из емкости с коллоидным раствором. Разработанный подъемный механизм обеспечивает равномерное вращение с постоянной скоростью, величину которой можно варьировать. Метод естественной седиментации реализовывался при комнатной температуре в закрытом объеме с целью предотвращения испарения раствора до полного осаждения глобул на подложку.

Осаждение пленок золота и диоксида олова осуществлялось методом ионно-плазменного магнетронного осаждения в вакууме. Метод ионно-

плазменного осаждения имеет ряд важных преимуществ: отсутствие необходимости нагрева подложки, высокая однородность пленок по толщине, хорошая адгезия, управляемость и устойчивость процесса во времени.

Для нанесения пленки золота было использовано устройство кафедры «Проектирование и технология производства электронной аппаратуры» МГТУ им. Н.Э. Баумана установка вакуумного нанесения SPIsupplies Учебно-инженерного центра нанотехнологий, нано- и микросистемной техники МГТУ им. Н.Э. Баумана (Рис.3а).

Формирование пленки диоксида олова проводилось на установке ВУП (Рис.3б) в лаборатории кафедры «Электронные технологии в машиностроении» реактивным методом. Вакуумный универсальный пост оснащен двухканальной системой подачи газа на базе РРГ, магнетроном с косвенным охлаждением и диаметром мишени 100 мм, высокочастотным генератором до 1 кВт с автоматическим устройством согласования.

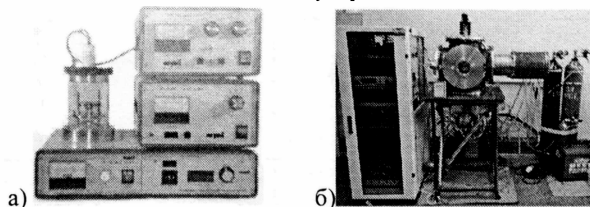


Рис.3.

а) Система нанесения проводящих покрытий из углерода и металлов SPIsupplies, б) Вакуумный универсальный пост

Полученные тонкопленочные наноструктуры были исследованы на следующем аналитическом оборудовании: спектрофотометр Epsilon для получения спектра отражения в видимом диапазоне, платформа SolverNext – для исследования образцов по методу атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме, измеритель иммитанса LCR для измерения активного сопротивления в режиме сопротивление/добротность, оригинальный экспериментальный стенд на основе бытового газового сенсора для исследования газочувствительности и микроинтерферометр МИИ-4 для измерения толщины тонких пленок.

При анализе АСМ-изображений и профилей глобул были учтены погрешности сканирования, связанные с разрешением микроскопа. Для уменьшения степени влияния систематических факторов измерение высоты рельефа проводилось на всех образцах при одной частоте и амплитуде.

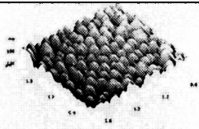
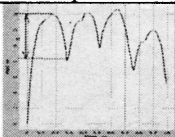
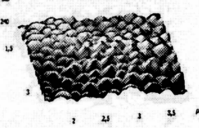
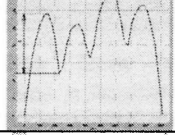
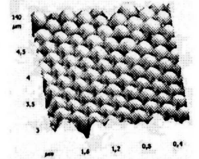
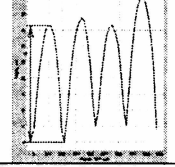
В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования величины смятия глобул, радиуса пятна контакта и высоты рельефа поверхности опаловых пленок и сформированных на их основе наноструктур от режимов и методов ее формирования. Контролируемыми

параметрами являлись средняя высота профиля рельефа Н и кривизна поверхности глобулы А, описываемая коэффициентом при слагаемом второй степени в полиноме второго порядка, аппроксимирующем форму поверхности глобулы верхнего слоя опаловой матрицы (Рис.4).

Анализ профилей поверхностей тонких опаловых пленок (Таблица 1), сформированных методами седиментации, вертикального вытягивания и подвижного мениска, показал влияние метода формирования опаловых матриц на высоту рельефа поверхности. Выявлено, что происходит сжатие глобулы по латеральным направлениям, в направлении перпендикулярном к плоскости поверхности глобулы вытягиваются, увеличивая расстояние между слоями.

Таблица 1.

Влияние методов формирования опаловых наноструктур на 3D структуру опаловой матрицы.

Метод	АСМ изображение	Профиль поверхности	Высота рельефа Н, нм
Седиментация			8,0±2,5
Подвижный мениск			20,0±2,5
Вертикальное вытягивание (v=37 мкм/с)			24,0±2,5

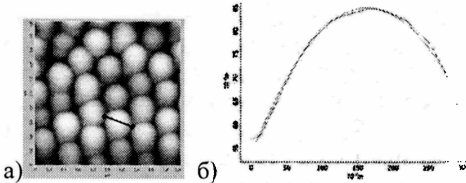


Рис.4.

а) АСМ-изображение опаловой матрицы, б) Сечение глобулы по наивысшей точке, аппроксимированное полиномом второго порядка - $y=48+152,5x-197,4x^2$

При увеличении скорости вытягивания от 10 мкм/с до 37 мкм/с высота рельефа поверхности увеличивается с 50 нм до 80 нм. Дальнейшее увеличение скорости приводит к нарушению сплошности пленки. Значения геометрических характеристик, полученные при анализе АСМ-изображений (Рис.5) согласуются с результатами расчета высоты рельефа поверхности опаловой матрицы по модели, предложенной в главе 2 (Рис.6). Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о достоверности предложенной математической модели и пригодности предложенной методики расчета геометрических характеристик опаловой матрицы и тонких опаловых пленок.

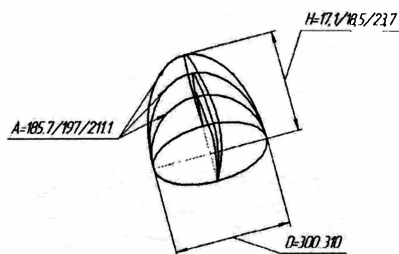


Рис.5.

Полученные при обработке АСМ-изображений значения высоты рельефа H и кривизны глобулы A для скоростей вытягивания $v=13/25/37$ мкм/с

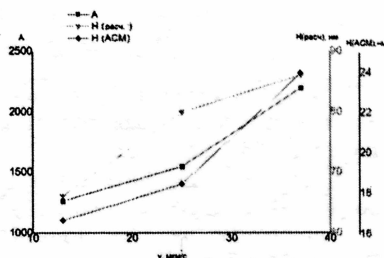


Рис.6.

Зависимости кривизны поверхности глобул (A), расчетной высоты рельефа поверхности ($H(расч.)$) и фактической высоты рельефа поверхности ($H(АСМ)$) от скорости вытягивания

Исследование тонкопленочных опаловых наноструктур вида тонкая опаловая пленка-тонкая пленка золота показало, что во время нанесения тонкая пленка золота сначала оседает на вершины глобул, затем заполняет межглобулярные поры в приповерхностном слое, таким образом, повторяя рельеф опаловой матрицы. При увеличении времени распыления и, соответственно, толщины осаждаемой пленки, рельеф поверхности сглаживается. Исходный рельеф тонкой опаловой пленки, зависящий от скорости вертикального вытягивания, влияет на формируемый рельеф структуры опаловая пленка-золото (Рис.7). Выявлено, что для сохранения полученной развитой поверхности опаловой матрицы необходимо наносить пленку материала толщиной, не превышающей исходную высоту рельефа опаловой матрицы.

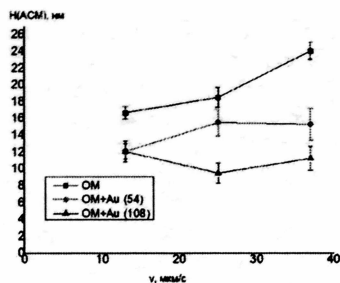


Рис. 7.

График зависимости высоты рельефа поверхности тонкопленочной структуры опал-золото от скорости вытягивания

В пятой главе представлены результаты исследования оптических и электро-физических характеристик тонкопленочных опаловых наноструктур и устройств на их основе.

Исследование оптических характеристик осуществлялось на макете волновода, оболочка которого представляла собой тонкую опаловую пленку с нанесенной на нее тонкой металлической отражающей пленкой. Выяснилось, что в зависимости от используемой при формировании опаловой пленки скорости вытягивания из коллоидного раствора меняется положение фотонной запрещенной зоны: при увеличении скорости вытягивания подложки из раствора происходит смещение фотонной запрещенной зоны вправо (Рис.8).

Полученные результаты подтвердили возможность создания оптического волновода с заданным положением фотонной запрещенной зоны, точность которого будет обеспечиваться выбором необходимого значения скорости вертикального вытягивания.

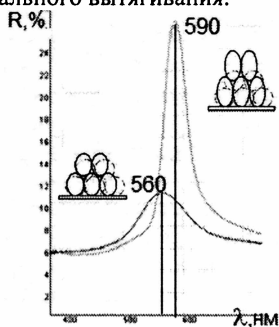


Рис. 8.

Спектры отражений опаловых матриц, полученных методом вертикального вытягивания со скоростями вытягивания: $v_1=13 \text{ мкм/с}$ ($\lambda_1=560 \text{ нм}$), $v_2=25 \text{ мкм/с}$ ($\lambda_2=590 \text{ нм}$)

Исследование электрофизических характеристик осуществлялось на образце газочувствительного элемента, полупроводниковый сенсорный слой SnO_2 которого был сформирован на подслое, представляющем собой тонкую опаловую пленку (Рис.9), изготовленные различающимися методами формирования и, соответственно, высотой рельефа опаловой пленки и структуры в целом. Образцы с подсоединенными к ним электродами помещались в закрытую емкость, в которую осуществлялась подача аммиака.

Исследование динамики сопротивления образцов (Рис.10), опаловый подслой которых был создан разными методами выявило, что наибольшей чувствительностью к аммиаку обладает образец с большей среди исследуемых образцов высотой рельефа поверхности структуры в целом и исходной опаловой пленки, при изготовлении которого использовался метод подвижного мениска. Увеличение газочувствительности по сравнению с образцом, при изготовлении которого использовался метод седиментации, составило более 20%.

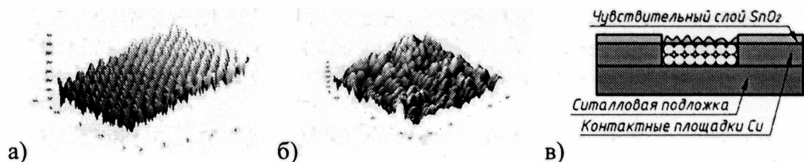


Рис.9.

Топологии поверхности а) опаловой пленки (подслоя), сформированной методом вертикального вытягивания со скоростью вытягивания 37 мкм/с; б) пленки оксида олова на опаловой пленке; в) конструкция опытного образца

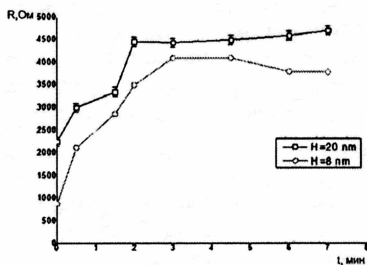


Рис.10.

Кинетика отклика сопротивления R , Ом от времени нахождения сенсора в присутствии аммиака t , мин для образцов с различной высотой рельефа H , нм

Исследование сенсорных характеристик образцов дублировалось на специально разработанном экспериментальном стенде (Рис.11) с

использованием бытового газового сенсора в среде этанола. В качестве контрольных в эксперименте исследовались образцы, в которых пленка SnO_2 была нанесена непосредственно на подложку без опалового подслоя.

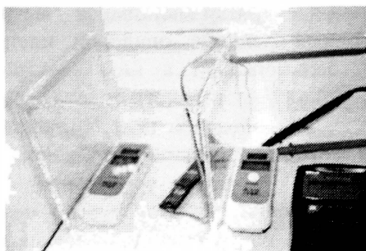


Рис.11.

Экспериментальный стенд на основе бытового газового сенсора

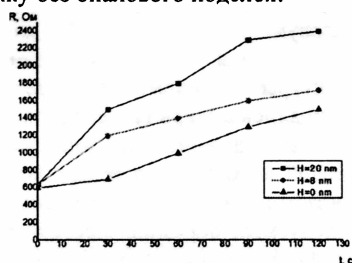


Рис.12.

Кинетика отклика поверхностного сопротивления R , Ом тонких пленок олова на поверхности опаловой матрицы от времени нахождения сенсора в присутствии этанола t , с для образцов с различной высотой рельефа H , нм

Кинетика отклика, полученная на экспериментальном стенде с бытовым газовым сенсором (Рис.12), во-первых, свидетельствует о значительном повышении газочувствительности при использовании опалового подслоя, и, во-вторых, подтверждает результаты, полученные на LCR-станции в части влияния параметров процесса формирования пленки опала на сенсорные свойства структур и возможности их улучшения за счет варьирования этими параметрами.

Анализ представленных результатов однозначно доказывает перспективность использования процесса управляемой самоорганизации опаловых структур для изготовления изделий электронной техники.

Общие выводы:

- Проведенный анализ вариантов создания и использования тонкопленочных опаловых и опалоподобных структур в микроэлектронике показал необходимость обеспечения однородности и определения геометрических характеристик (расстояния между глобулярными слоями и параметров рельефа поверхности) глобул кремнезема в составе таких структур от образца к образцу.
- При формировании тонких опаловых пленок следует учитывать происходящую в процессе самоорганизации и сушки опаловой матрицы деформацию глобул кремнезема. Этот эффект рекомендуется использовать

для корректировки геометрии матриц, добиваясь требуемых значений параметров изготавливаемых изделий.

- Разработаны методики для определения величины смятия глобул, высоты рельефа поверхности и расстояния между глобулярными слоями в зависимости от скорости вертикального вытягивания, диаметра глобул, свойств коллоидного раствора и решения обратной задачи: определения параметров коллоидного раствора, скорости вертикального вытягивания в зависимости от требуемой высоты рельефа поверхности.

- Установлено, что фактором, наиболее сильно влияющим на деформацию глобул, является скорость вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора кремнезема, в процессе которого глобулы превращаются в эллипсоиды с ориентированной перпендикулярно подложке большей осью.

- Выявлено, что при увеличении скорости вертикального вытягивания эллипсоидность увеличивается: для глобул с исходным диаметром 400 нм максимальная деформация наблюдается при скорости вертикального вытягивания 37 мкм/с и составляет 42%, дальнейшее увеличение скорости приводит к нарушению регулярности структуры и сплошности опаловой пленки.

- Выявлено, что развитость тонких опаловых пленок сохраняется при последующем вакуумном нанесении на ее поверхность тонкой пленки металлов и оксидов Me_xO_y с толщиной, сопоставимой с исходной высотой рельефа.

- Установлено, что изменение скорости вертикального вытягивания при формировании оболочки оптического волновода с 13 мкм/с и 37 мкм/с приводит к сдвигу рабочего диапазона волновода на 7%.

- Установлено, что изменение высоты рельефообразующей поверхности в образцах газовых сенсорных полупроводниковых элементах на основе опал- SnO_2 с 8 нм до 20 нм приводит к увеличению газовой чувствительности на 20%.

- Представленные в диссертации результаты получили высокую оценку на 9-й Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ-2009 и удостоены Союзом машиностроителей России звания лучшего инновационного проекта и отмечены премией Президента РФ в поддержку талантливой молодежи.

Материалы диссертации изложены в следующих основных публикациях:

1. Беседина К.Н., Булыгина Е.В., Кульгашов Е.В.. Изготовление элементов оптических волноводов на основе синтетического опала // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XV международной научно-технической конференции. М., 2009. С.184-187.

2. Булыгина Е.В., Сидорова С.А., Беседина К.Н.. Исследование микрорельефа тонкопленочных структур, сформированных на поверхности

синтетического опала // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XV международной научно-технической конференции. М., 2009. С.491-494.

3. Булыгина Е.В., Сидорова С.А., К.Н. Беседина К.Н. Технология изготовления газочувствительного элемента на основе матрицы синтетического опала // Датчики и Системы, М. №10. 2009. С.55-56.

4. Беседина К.Н., Моисеев К.М. Особенности формирования опаловых матриц // Наноинженерия-2009: Сборник трудов Второй Всероссийской Школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «НАНОИНЖЕНЕРИЯ», М. 2009. С. 24-26.

5. Беседина К.Н., Булыгина Е.В.. Изготовление тонкопленочных и композитных структур на основе матриц синтетического опала для изготовления элементов волноводных устройств. // Вакуумная наука и техника: Материалы XVI научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. М., 2009.

6. Беседина К.Н., Булыгина Е.В. Самосборка самоцветов // Техника молодежи. Ежемесячный научно-популярный журнал. М., № 01. 2010. С. 8-10.

7. Перспективы создания средств восприятия и преобразования на основе фотонных кристаллов / К.Н. Беседина [и др.] // Датчики и системы. 2011. №07. С. 69-77.

8. Беседина К.Н. Исследование процессов формирования опаловой матрицы // Наноинженерия. М., 2012. №03. С. 7-11.

9. Беседина К.Н., Булыгина Е.В. Исследование процесса формирования опаловой матрицы методом вертикального вытягивания из коллоидного раствора// Высокие технологии в промышленности России: Материалы XVIII международной научно-технической конференции. М., 2012. с.305-309

10. Исследование процесса нанесения тонких пленок на наноструктурированную поверхность / К.Н. Беседина [и др.] // Наноинженерия. М., 2013. №12. С.36-39.

11.Способ формирования термочувствительных нанокомпозиционных фотонных кристаллов: п.2467362 РФ / В.А. Шахнов, Ю.В. Панфилов, Е.В. Булыгина, К.М. Моисеев, С.В. Янович, К.Н. Беседина, А.И. Власов, С.В. Токарев, Д.В. Якимец заявл.30.06.11;опубл.20.11.12.Бюлл.№32.