

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, В.Я. Подвигалкин

Введение. Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации до 20210 года выделяет четыре направления нанотехнологий, среди которых важное место занимает развитие наноматериалов, в.т.ч. полимерных композитных. В монографии [1] отмечено, что полимерные композитные наноматериалы (ПКНМ) могут найти применение в антенных, приемо-передающих системах и системах обработки информации РЛС. В связи с бурным освоением терагерцового диапазона ПКНМ могут занять свою нишу при разработке новых радиотехнических устройств [2].

Исследования по разработке новых ПКНМ для различных радиотехнических приложений ведутся с 2003 года в Саратовском филиале ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН [3]. Получены новые металлополимерные композиционные наноматериалы на основе металлосодержащих (*Fe*, *Cu*, *Zn*) наночастиц, их оксидов и халькогенидов, стабилизированных в объеме полимерной матрицы- полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Экспериментально исследованы температурные низкочастотные (1 кГц, 1 МГц) электрофизические и оптические свойства синтезированных наноматериалов [4, 5]. Рассмотрена теоретическая возможность использования ПКНМ на основе полиэтилена низкой плотности в качестве радиопоглощающих покрытий и проведены первые измерения комплексной диэлектрической проницаемости железо содержащих ПКНМ в диапазоне 2-8 ГГц [6, 7].

В решении основных задач комплексной миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры в ряду интегральных схем (ИС) важное место занимают микросборки (МСБ) и микроблоки (МБ), как базовые конструктивные элементы сложных радиоэлектронных комплексов [8]. Все элементы и (или) компоненты МСБ размещены на общей подложке и предназначены для выполнения определенной функции преобразования и обработки сигналов. Пленочные интегральные элементы МСБ гораздо чаще используются совместно с миниатюрными дискретными элементами – компонентами гибридных ИС. Гибридные ИС, уступая полупроводниковым ИС по надежности, плотности упаковки и себестоимости, имеют в ряде случаев особые схемотехнические преимущества за счет

применения широкой номенклатуры навесных компонентов (транзисторов, индуктивностей, конденсаторов). Элементы пленочных и гибридных ИС и микросборок (резисторы, конденсаторы, индуктивности) выполняются на поверхности подложки в виде пленок резистивных, проводящих и диэлектрических материалов. Толстопленочные элементы МСБ обладают большей механической прочностью, имеют лучшую коррозионную и тепловую устойчивость, меньшие паразитные емкости межсоединений и слабое взаимовлияние элементов. Все резистивные материалы, используемые в микроэлектронике, можно разделить условно на металлы и их соединения, металлические сплавы с высоким удельным сопротивлением, сильнолегированные полупроводники, металлодиэлектрические смеси (керметы) и композитные наноматериалы. Однако применение последних в качестве элементов пленочных микросборок ещё мало исследовано.

Одним из важных направлений применения органических пленок в микроэлектронике являются энергонезависимые устройства памяти. Элементы органической памяти были реализованы на основе эффекта переключения между низко- и высокопроводящим состояниями в полимерных композитных материалах и на основе органических полевых транзисторов (OFET) [9]. В элементах памяти на основе OFET электрическое поле между электродами сток-исток приводит к изменению между состояниями (off, 0) и (on, 1) за счет поляризации материала диэлектрического или сегнетоэлектрического слоя и модуляции распределения носителей заряда. Состояние поляризации может сохраняться длительное время после отключения поля. Для сегнетоэлектрических устройств памяти (FRAM) характерны малые времена записи/считывания (меньше нс) и длительное хранение информации (более 10 лет). Перспективным в настоящее время является использование композитных органических наноматериалов для построения элементов памяти. Композитные органические материалы обладают большей функциональностью и стабильностью по сравнению с их чисто полимерными аналогами. В работе [10] показано, что введение наночастиц золота в диэлектрическую матрицу приводит к возникновению эффекта памяти состояния электропроводности материала после снятия внешнего электрического поля.

В связи с ростом частоты сигналов и уменьшением межэлектродных расстояний в интегральных схемах электромагнитные свойства полимерных материалов начинают играть возрастающую роль в распространении сигналов особенно в СВЧ диапазоне. При этом перед технологами стоят задачи синтеза новых материалов с широкими функциональными возможностями для различных радиотехнических приложений. Многообещающими материалами в связи с этим являются полимерные композитные

наноматериалы. Следует отметить два важных электромагнитных свойства этих материалов: 1) большой диапазон изменения значений диэлектрической и магнитной проницаемости в зависимости от химического состава и концентрации наночастиц в матрице; 2) регулируемые потери (тангенс диэлектрических потерь). Выбор соответствующего значения диэлектрической проницаемости ПКНМ и правильной геометрической конструкции устройства помогают уменьшить временную задержку и минимизировать перекрестные помехи при распространении сигналов в радиотехнических системах.

Таким образом, целью настоящей работы является отображение новых результатов экспериментального исследования полимерных композиционных наноматериалов на основе полиэтилена низкой плотности в качестве резистивно-емкостных толсто пленочных структур для микросборок, элементов с эффектом памяти и толсто пленочных СВЧ радиопоглощающих покрытий.

Микросборки. Исследование возможности применения ПКНМ для микросборок находится пока в начальной стадии. Это связано с рядом особенностей транспорта носителей заряда в наноструктурах. Так, в тонких пленках из наноматериалов электроны начинают проявлять волновые свойства и становятся существенно зависимыми от граничных условий. Проводимость тонкой (5–10 нм) металлической пленки с учетом рассеяния на шероховатой поверхности имеет сильную зависимость от толщины пленки d_0 . Результаты расчетов с использованием метода волновода показывают, что в случае изотропного рассеяния в подзонах поперечного квантования проводимость пленки пропорциональна d_0^2 а в случае внутризонного рассеяния на малые углы пропорциональна d_0^5 [11]. Что касается толстых нанокомпозитных пленок, состоящих из наночастиц (2–30 нм) металлов и полупроводников в диэлектрической матрице (например, полимерной), то в них наблюдаются температурные гистерезисные зависимости диэлектрической проницаемости и явления температурных структурных фазовых переходов 1-го рода [12,13]. Наблюдаемые явления могут быть использованы для разработки и создания коммутаторов и элементов памяти на микросборках на основе управляемых резистивно-емкостных структур.

Микросборки на основе толстых пленок из полимерных нанокомпозиционных материалов представляли собой тест_платы, состоящие из тест_резисторов и тест_конденсаторов (см. рис. 1). Были синтезированы три основные нанокомпозиции в виде порошков, две из которых были изготовлены на основе наночастиц оксида цинка (ZnO, 10–25 мас. %) и диоксида церия (CeO₂, 10–20 мас. %), стабилизированных на поверхности микрогранул алмаза (ND) с размерами около 10 мкм; третья композиция

была изготовлена на основе наночастиц сульфида кадмия (CdS, 10 мас. %), стабилизированных в объемной матрице полиэтилена низкой плотности (LDPE). Процессы синтеза и свойства полученных нанокомпозиций описаны в [14]. Все три композиции помещались дополнительно в жидкую фазу кремниевого аппликатора (ErichKrause EK 21024) путем размешивания до однородной массы. Затем пастообразную массу наносили на полированную поверхность алюмооксидной керамики марки ВК-100 или ВК-94-1 (22ХС) с готовой топологией (линейчатая структура) серебряных токопроводящих полосок в виде контактов. Из полученных тест-резисторов и тест-конденсаторов собирались микросборки как объекты измерений. Разрабатываемые конструкции микросборок соответствовали ОСТ 92-4179. Все электрические измерения проводились на частоте 1 МГц с помощью измерителя LCR E7-12. Погрешность измерений составляла по R == ±0.02%, по C = ±0.02%. Измеренные значения сопротивления резистивных микросборок находились в диапазоне от 150 Ом до 5 кОм, а значения емкости – в диапазоне от 1 до 3 пФ. Значения удельного поверхностного сопротивления с учетом коэффициента формы (см. табл. 1) находились в диапазоне от 0.7 до 4.3 кОм/квадрат. Полученные значения удельного поверхностного сопротивления превосходят диапазон характеристик пленок кремниевых сплавов РС-3001 (0.5–2.0) и РС-3710 (0.3–3.0), получаемых ионно-плазменным распылением (по ЕТО.032.547 ТУ “Распыляемая мишень из кремниевого резистивного сплава”) [15]. Геометрические характеристики толстопленочных тест-резисторов и тест-конденсаторов в исходном состоянии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Геометрические и электрические характеристики толстопленочных микросборок в исходном состоянии

№ элемента	Марка толстопленочной среды композита тест-элементов	Размерные характеристики тест-элементов				Удельное поверхностное сопротивление, кОм/квадрат
		Длина, мм	Ширина, мм	Толщина, мкм	Коэффициент формы, k_f	
1.	ZnO(10–25 wt %)/ND	4.0	3.5	100	1.1	3.9
2.	ZnO(10–25 wt %)/ND	4.0	3.5	70	1.1	4.3
1кр	CeO ₂ (10–20 wt %)/ND	6.0	4.5	40	1.3	0.7
2кр	CdS (10 wt %)/LDPE	6.5	4.5	50	1.3	1.4
3кр	CdS (10 wt %)/LDPE(T)	6.5	4.5	40	1.3	
11.	CdS (10 wt %)/LDPE	4.0	1.5	10	2.7	2.1
22.	CdS (10 wt %)/LDPE	4.0	1.5	20	2.7	1.6
33.	CdS (10 wt %)/LDPE	4.0	1.5	25	2.7	1.5

Эффект памяти. Рассмотрим результаты экспериментального исследования эффекта памяти и переключения в полимерных композитных наноматериалах на основе полиэтилена низкой плотности при облучении электронным и импульсным УФ лазерным потоками. Экспериментальные образцы представляли нанокомпозиты на основе наночастиц ZnO и CdS с концентрацией от 5 до 25 масс. %, стабилизированных в матрице

LDPE. Статистика распределения наночастиц в матрице по снимкам просвечивающей туннельной микроскопии показала, что средний размер наночастиц в исследуемых материалах не превышал 10 нм, дисперсия нормального распределения не превышала 35 %. Облучение электронным потоком проводилось в вакуумной камере малоуглового электронографа ЭМР-100 с энергией 10 кэВ в течение 10-15 мин. В качестве лазерного источника использовался импульсный лазер ЛГИ-21 на длине волны 338 нм (длительность импульса 10 нс, частота повторения – 100 Гц).

На рис.2 показано, что исходное состояние материала (кривая 1) изменяется после облучения электронным пучком, что ведет к появлению своеобразной «полки» на зависимости диэлектрической проницаемости от температуры (кривая 2). Данное состояние достаточно быстро (в течение нескольких суток) релаксирует, что отражается зависимостями на рис. 2 (кривая 3). Данный эффект связан с захватом падающих электронов пучка ловушками в объеме матрицы и исключает захват носителей в области истощения примеси, образуя горизонтальный участок на температурной зависимости емкости (диэлектрической проницаемости) между областями вымораживания примеси.

На рис. 3 изображены диэлектрическое и проводящее состояния образца до (состояние OFF, точка А) и после облучения (состояние ON, точка В) лазером. После облучения лазером в течение 1 мин и его выключения образец сохранял заряд (емкость 2,07 pF) и проводимость 0,4 mkS до момента приложения внешнего электрического поля (точка С на рис.3, напряжение между электродами 5 В). Под действием приложенного постоянного электрического поля образец переходил в исходное состояние (точка А) или близкое к нему (точка D, рис. 3b). Причем, если диэлектрическое состояние изменялось незначительно, то проводимость образца увеличивалась в 40 раз. В качестве модели эффекта памяти в полимерном композите предлагаются два механизма: температурно-фазовый переход матрицы из аморфного в кристаллическое состояние под действием импульсного лазерного излучения и электронный фазовый переход (модель Сандомирского), связанный с увеличением концентрации свободных электронов в материале за счет электронной эмиссии из наночастиц и облучения электронным потоком. Известно, что эффект памяти в органических материалах связан с накоплением заряда на ловушках. При этом, в качестве ловушек в композитных материалах выступают встроенные в них наночастицы. Например, наночастицы золота могут играть роль ловушек для дырок [16]. В настоящее время известно несколько механизмов обмена носителями заряда между наночастицами и полимерной матрицей: инжекция горячих носителей и туннелирование по механизму Fowler-Nordheim, которые определяют процессы записи и стирания информации в композитной среде. Особенностью ПЭНП

является наличие кристаллической (60-70 %) и аморфной части. Причем наночастицы, как правило, встроены в аморфную часть полимерной матрицы. При импульсной мощности более 1 кВт в течение длительности УФ-импульса (10 нс) в объеме композита происходит образование метастабильной кристаллической фазы с повышенной электропроводностью канала между наночастицами. Все встроенные в матрицу наночастицы, находясь в области оптического поглощения, нагреваются значительно выше окружающего полимера. Включаются механизм эмиссии носителей заряда с поверхности наночастиц в матрицу и механизм переноса заряда по образованным каналам. Объемная электрическая проводимость материала возрастает по сравнению с начальной прыжковой проводимостью. Свободные носители заряда захватываются ловушками полимерной матрицы. Происходит процесс записи информации (state on). При приложении слабого внешнего электрического поля происходит ионизация мелких ловушек матрицы и носители заряда стекают и захватываются глубокими ловушками наночастиц. Происходит процесс стирания записанной информации (state off).

СВЧ радиопоглощающие покрытия. В данной работе приведены результаты измерения комплексной диэлектрической проницаемости и потерь в толстых пленках железосодержащих ПКНМ в диапазоне от 75 до 110 ГГц. Для оценки максимальной поглощающей способности ПКНМ были выбраны композиции с большой массовой концентрацией (40 масс. %) наночастиц железа с оболочкой из магнетита Fe_3O_4 в матрице ПЭНП. Измерения S -параметров (S_{11} и S_{12}) проводились с помощью векторного анализатора цепей *R&S ZVA (Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG)*. Оценки диэлектрической проницаемости и СВЧ потерь в материале проводились по методике, описанной в работе [18]. На рис. 4 приведены измеренные частотные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в толстых пленках ПЭНП (рис. 4а) и полимерного композитного материала (рис. 4с). СВЧ потери были измерены отдельно для матрицы ПЭНП (рис. 4б) и ПКНМ из 40 % wt. Fe/Fe_3O_4 -ПЭНП (рис. 4д). Максимальные СВЧ потери для пленки из чистого ПЭНП имеют место на частотах ниже 70 ГГц (пик потерь не показан) и составляют 4-5 dB/mm. При заполнении матрицы наночастицами железа в указанной выше массовой концентрации максимум потерь смещается в сторону высоких частот (92-93 ГГц) и составляет примерно 50 dB/mm, что становится привлекательным для использования таких материалов в качестве СВЧ поглощающих покрытий.

Заключение. В данной работе предпринята попытка обратить внимание разработчиков современной элементной базы микроэлектроники на основе толсто пленочных микросборок на новые рабочие среды из композитных наноматериалов

на основе ПЭНП. Исследование таких наноматериалов для радиотехнических приложений находится еще в начальной стадии. Однако исследования физико-химических свойств наноматериалов, изложенных во многих работах авторов вселяют уверенность, что эти материалы перспективны для радиотехники.

Список литературы

1. Гуляев Ю.В., Бугаев А.С., Быстров Р.П., Никитов С.А., Черепенин В.А. Микро- и наноэлектроника в системах радиолокации. –М.: Радиотехника. 2013.- 480с.
2. Алавердян С.А., Боков С.И., Комаров В.В., Мещанов В.П., Кабанов И.Н. и др. Устройства поляризации радиоволн в терагерцевом диапазоне частот. Новые принципы построения / Научный редактор – В.П. Мещанов. М.: Радиотехника, 2012. 256 с.
3. Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Губин С.П., Записис К.В., Кочубей В.И., Ульзутуев А.Н. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники // Радиотехника. 2005. № 10. С. 105-108
4. Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д.. Термодизэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена низкой плотности // ЖТФ. 2008.Т. 78, вып. 12. С. 65-69
5. Kul'batsky D.M., Ushakov N.M., Kosobudskii I.D., Podvigalkin V.Ya.. Thermo-optical properties of composites based on cadmium sulfide nanoparticles stabilized in a low-density polyethylene matrix // Technical Physics Letters. 2009. Vol. 35. No. 7. P. 52-55
6. Ушаков Н.М., Молчанов С.Ю. Радиопоглощающие свойства матричных полимерных композитных наноматериалов в СВЧ диапазоне радиоволн //Радиотехника. 2015. № 10. С. 127-132
7. Ушаков Н.М., Молчанов С.Ю., Кособудский И.Д., Подвигалкин В.Я.. СВЧ-толсто пленочные полимерные нанокомпозитные радиопоглощающие покрытия на основе полиэтилена низкой плотности // Антенны.2013.вып. 7(194).С. 36-40
8. Бондаренко О.Е., Федотов Л.М. Конструктивно-технологические основы проектирования микро-сборок / М.: Радио и связь, 1988. 136 с.
9. Leong W.L., Mathews N., Tan B., Vaidyanathan S., Dotz F., Mhaisalkar S. Towards printable organic thin film transistor based flash memory devices // J. Mater. Chem. 2011.21. P. , 5203-5214
10. Дементьев П.А., Дунаевский М.С., Алешин А.Н., Титков А.Н., Макаренко И.В. Эффект накопления и релаксации носителей заряда в активной области

- полимерных и композитных (полимер–наночастицы золота) полевых транзисторных структур // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, вып. 5. С.1015-1018
11. Ананьев С.Д., Вьюрков В.В., Орликовский А.А. К вопросу о влиянии шероховатости поверхности на проводимость тонких пленок // Микроэлектроника. 2004. Т. 33. № 3. С. 198–203.
 12. Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Структурные фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2010. С. 1–4.
 13. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. Температурный фазовый переход в нанокompозитах на основе матрицы полиэтилена низкой плотности // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 3. С. 1-6
 14. Ushakov N.M., Baranov D.A., Gorobinskii L.V., [and others] Ceric oxide-containing nanocomposites based on polyethylene matrix: synthesis and properties //J. Acta materialia. 2008. V. 56/10. P. 2336–2343. DOI information: 10.1.016/j.actamat 2008.01.019
 15. Седаков А.Ю., Смолин В.К. Тонкопленочные элементы в микроэлектронике: основы проектирования и изготовления / Под ред. А.Ю. Седакова. М.: Радиотехника, 2011. 168 с.
 16. Алешин А.Н., Федичкин Ф.С., Гусаков П.Е. Эффект памяти в полевых транзисторных структурах на основе композитных пленок полиэпоксипропилкарбазола с наночастицами золота // ФТТ. 2011. Т.53, вып. 11. С. 2251-2255
 17. Nicolson A.M., Ross G.F. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques // IEEE Trans. On Instrum. and Measurem. 1970. Vol. IM-19, No. 4. P. 377-382

Авторы:

Ушаков Н.М.

Кособудский И.Д.

Подвигалкин В.Я.

Рисунки

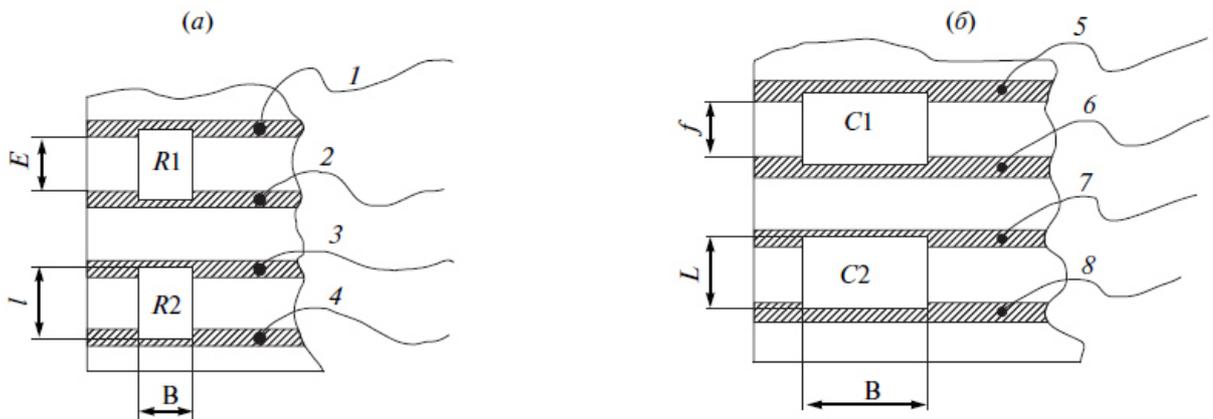


Рис. 1. Модели толсто пленочных резистивных и емкостных тест-элементов (резистивные $R1$ и $R2$, рис. 1а) и (емкостные $C1$ и $C2$, рис. 1б) на керамической плате.

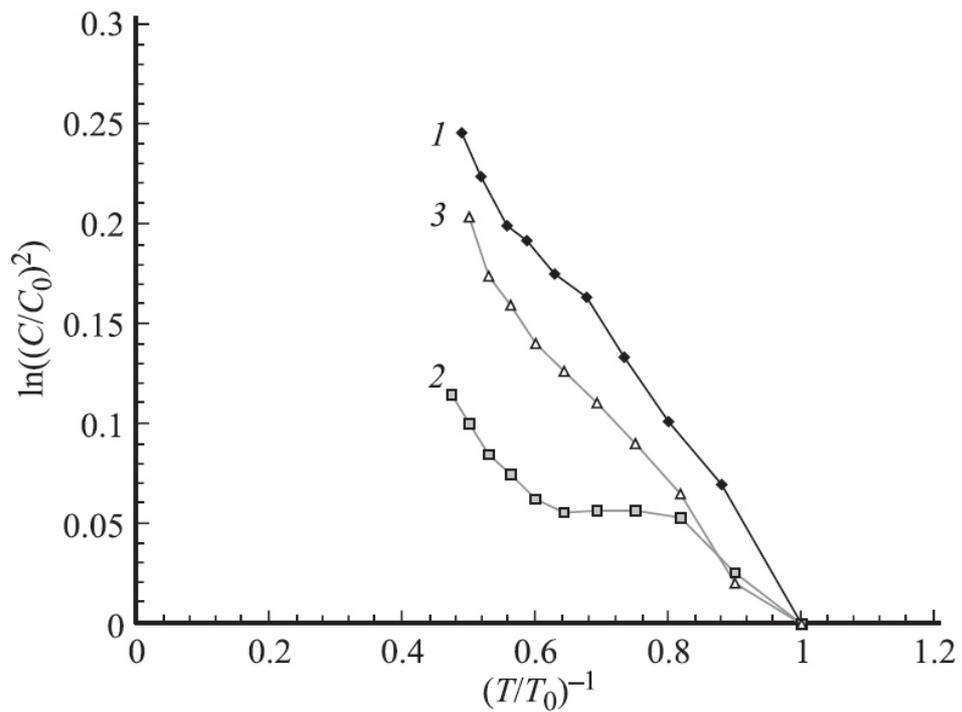
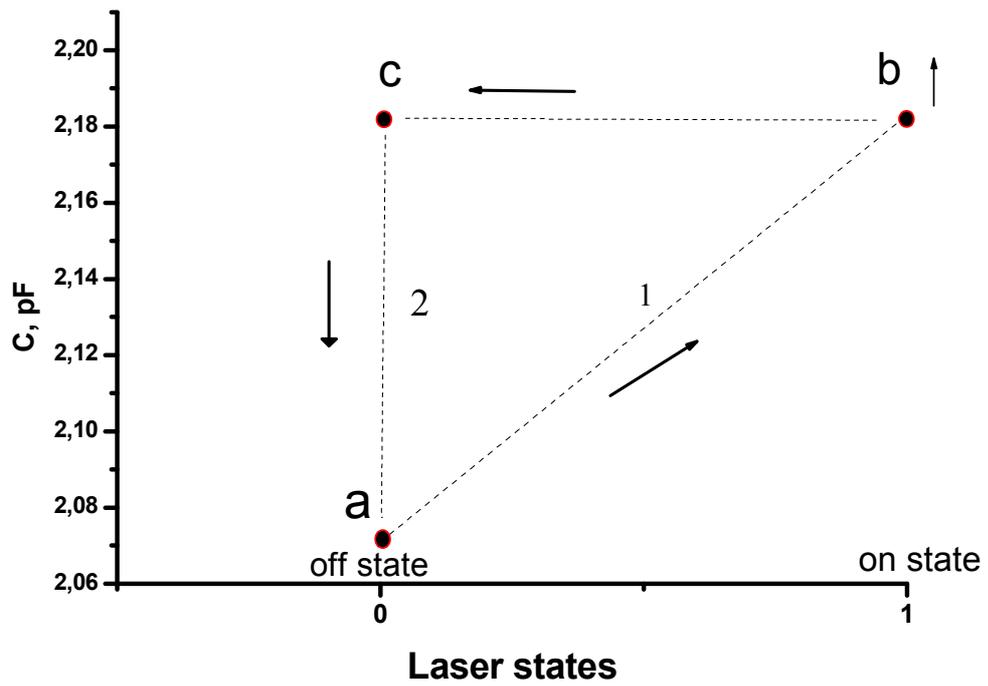
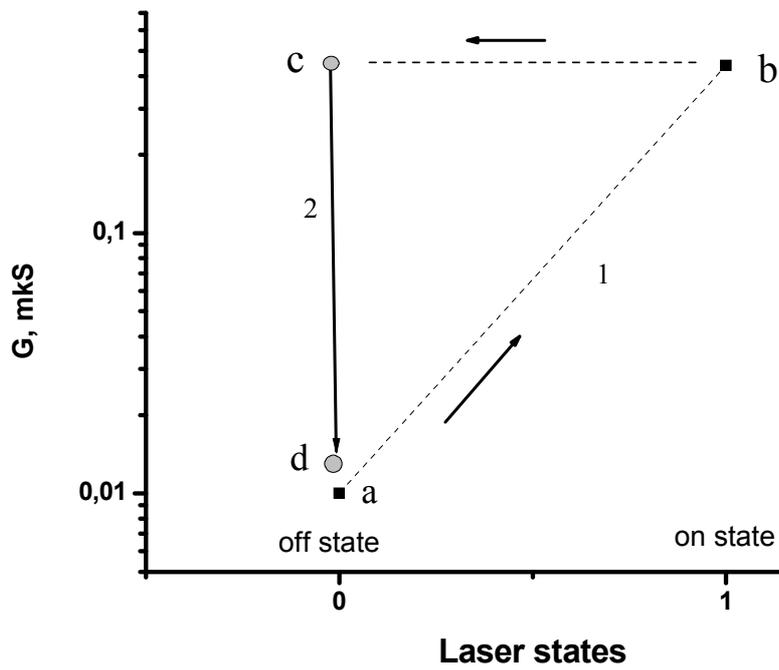


Рис. 2. Зависимости относительной величины емкости образцов 15 wt. % ZnO-LDPE от обратной температуры до и после облучения электронами ($T_0=35$ C).

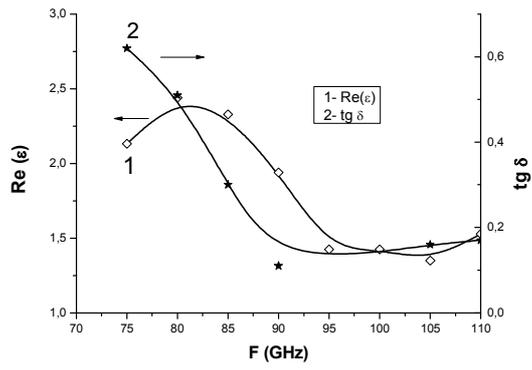


a)

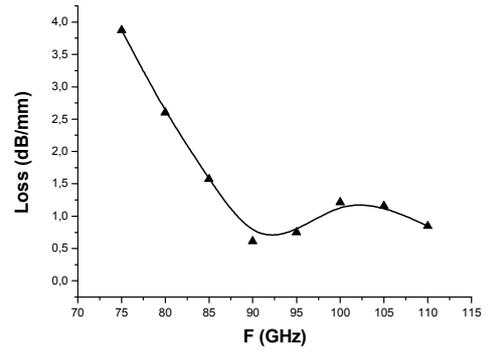


b)

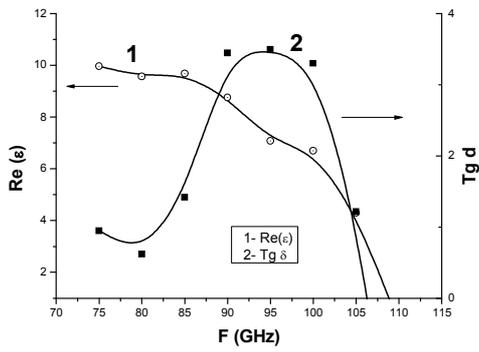
Рис. 3. Эффект переключения диэлектрического состояния (a) и состояния проводимости (b) в композитном наноматериале 20 wt %. CdS-LDPE под действием импульсного УФ-лазера.



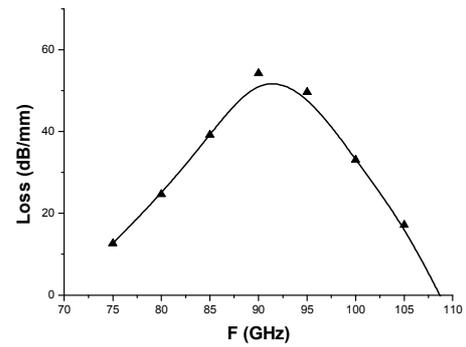
a)



b)



с)



d)

Рис. 4. Частотные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в толстых пленках ПЭНП и полимерного композитного материала (рис. 4а, с). СВЧ потери в материалах: пленка ПЭНП (рис. 4b) и пленка 40 % wt. Fe/Fe₃O₄-ПЭНП (рис. 4d).