
ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФРАКТАЛЬНЫХ МИКРОСТРУКТУР В СЛОЯХ ПОЛИКАРБОНАТА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ОКСИДА ИНДИЯ–ОЛОВА, ОКСИДА ЦИНКА

© 2019 г. А. А. Бобков¹, В. Ф. Бородзюля², И. А. Ламкин¹,
И. И. Михайлов¹, В. А. Мошников¹, А. В. Соломонов¹, С. А. Тарасов¹, *

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина) Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5

²Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

*e-mail: satarasov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2017 г.

После доработки 08.10.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

В работе изучены эффекты, происходящие при формировании фрактальных микро-структур в проводящих слоях оксидных композиций. Показано, что при протекании токов высокой плотности в слоях оксидов индия-олова, расположенных на стеклянной подложке, возникает динамическая система, сопровождающаяся формированием на поверхности слоя токового канала, задающего траекторию развития фрактальных микроструктур. Сформированы фрактальные микроструктуры различной формы: спиральной, секторальной, лучевой. Показано, что нанесение поверх слоев оксидных композиций дополнительных пленок полимеров визуализирует процессы пробоя, протекающие в структуре. Возникающая при этом увеличенная полимерная фотография дает возможность проводить оценку качества контактных слоев без использования оптической аппаратуры высокого разрешения. Наиболее важным эффектом сопровождающим образование фрактальных структур является возникновение люминесценции, связанной с релаксацией возбужденных атомов. Этот аналитический сигнал перспективен для анализа процессов формирования фрактальных структур.

Ключевые слова: фрактальные микроструктуры, оксид индия-олова, ИТО, оксид цинка, поликарбонат, полиметилметакрилат

DOI: 10.1134/S0132665119010128

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на перспективы развития гибкой электроники и фотоники, прогресс сдерживается трудностями создания контактных областей, выдерживающих многократные изгибы. Создание контактов с фрактальной структурой позволит решить указанную проблему. В последнее время появился специальный термин – растяжимая электроника (stretchable electronics) [1–4]. В работе [4] тестировали контактные композиции представляющие совокупность предфракталов для нового направления – эпидермальной электроники. Лучшими показателями обладали предфракталы. Недостатком этих разработок является ограниченность количества предфракталов создаваемых посредством масок, изгибов проводов или других последовательностей технологических операций. Более прогрессивной является техника создания контактных площа-

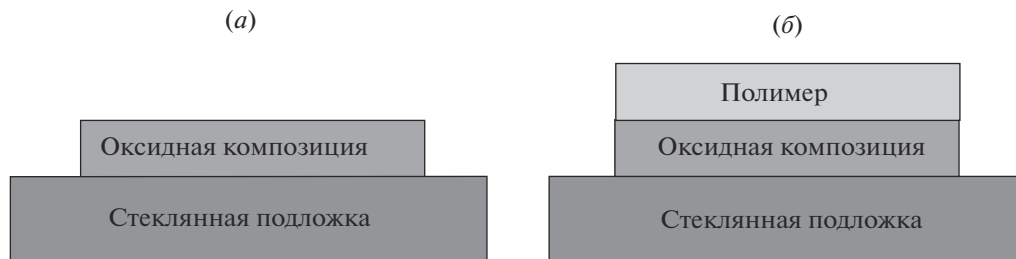


Рис. 1. Однослойные (а) и двухслойные (б) системы, использованные для формирования фрактальных микроструктур.

док обладающих фрактальной структурой, которая создается естественным путем в процессе формирования. Такие работы проводились нами с использованием специальных технологий жидкого-эвтектического зонда [5].

В работе [6] продемонстрирован новый дизайн биомиметических графеновых электродов для хранения солнечной энергии, использующий структуру листьев папоротника, построенных при помощи заполняющих пространство фрактальных кривых. Такой дизайн позволяет избавиться от ограничений последовательных планарных суперконденсаторов за счет существенного увеличения площади активной поверхности в объеме электродов и уменьшения длины свободного пробега ионов в электролите. Достигнутая энергетическая вместимость увеличилась примерно до 10^{-1} В ч см^{-3} , в 30 раз больше, чем с планарными электродами с 95% кулоновской эффективностью хранения солнечной энергии. Накопители энергии с новыми электродами открывают перспективы создания эффективных автономных переносных гибких солнечных батарей для портативных устройств. Создание предфрактальных структур обычными методами (такими как литография) является трудной технической операцией [7]. Актуальным является поиск метода, в котором фрактальная структура создается во время протекания физического процесса.

В работе рассмотрены возможности создания фрактальных пленочных микроструктур с использованием эффектов, возникающих при протекании токов высокой плотности в традиционных пленочных материалах для проводящих прозрачных покрытий — электродов, которые выполнены на основе оксидных композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процессов, происходящих при формировании фрактальных микроструктур в проводящих оксидных композициях, использовали структуры на основе оксида индия—олова и оксида цинка (рис. 1). Толщина подложки составляла 0.5–3 мм. Толщину пленок оксидных композиций варьировали в пределах 0.1–1 мкм. Часть образцов покрывали органическим полимерными слоями на основе поликарбоната (ПК) и полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 100–200 нм.

Для исследования процессов протекания тока высокой плотности была создана специализированная установка (рис. 2), позволяющая за счет использования нанoeлектрода на основе эвтектической композиции Ga/In создавать высокие локальные напряженности поля и обеспечивать диаметр пятна контакта электрода с пленкой ~60 мкм [8]. На электрод подавали ступенчатое напряжение положительной полярности амплитудой 20–300 В. В качестве второго электрода выступал слой оксидной композиции. Для ограничения тока использовали набор без индуктивных токоограничивающих сопротивлений со значениями 1–20 кОм, и их изменение проводили путем

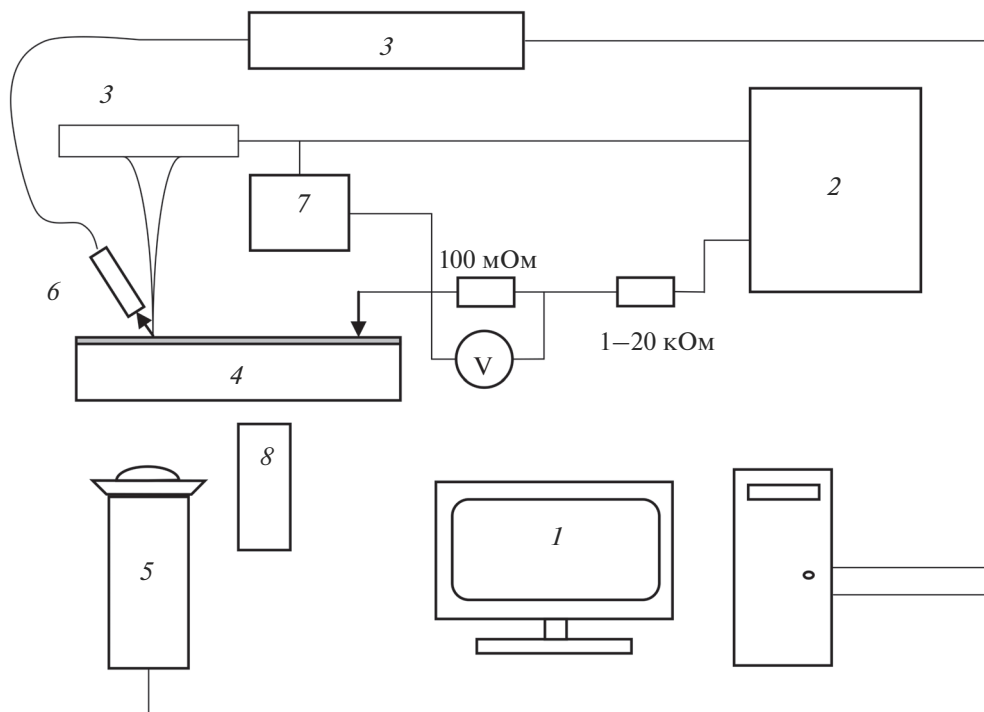


Рис. 2. Схема измерительной установки: 1 – персональный компьютер, 2 – источник питания до 300 В, 3 – спектрометр, 4 – образец, 5 – видеокамера, 6 – оптоволоконно, 7 – осциллограф, 8 – магнит.

замены одного на другое. Последовательно с образцом включали измерительное сопротивление величиной 100 мОм, позволяющее контролировать величину протекающего тока. Влияние изменения этого сопротивления во времени на результаты измерений учитывали согласно методике изложенной в работе [9]. Временные зависимости падения напряжения регистрировали цифровым осциллографом. Данный процесс может быть самоограниченным, длительность импульса зависит от параметров заданного напряжения и толщины слоя оксида индия–олова (ИТО) и меняется от нескольких нс до нескольким мкс.

Форма и размеры формируемых микрофрактальных структур фиксировали с использованием цифровой видеокамеры с разрешением ~ 5 мкм.

Измерительная установка включала в себя спектрометрическую приставку, позволяющую проводить измерения спектральных характеристик возникающего свечения с высоким разрешением как по длине волны, так и по времени [10]. Установка позволяла осуществлять эксперименты при воздействии на образец магнитных полей заданной напряженности. Созданные фрактальные микро- и наноструктуры исследовали с использованием микроскопов высокого разрешения, металлографического компьютерного анализа и атомно-силовой микроскопии.

Исследования процессов протекания тока высокой плотности в слоях оксидных композиций индия олова показали, что разрушения слоя ИТО локализованы в токовых каналах (треках), их форма зависит от толщины слоя ИТО. В тонких слоях ИТО (толщиной 100–300 нм) разрушения имеют форму отдельных коротких треков длиной

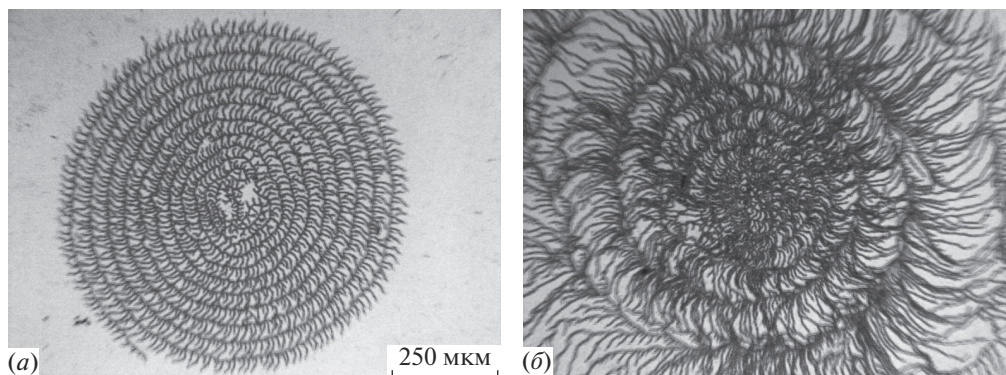


Рис. 3. Микрофотографии полученных фрактальных структур при амплитудах импульса напряжения 80 В (а) и 180 В (б).

200–400 мкм. В ИТО толщиной более 300 нм разрушения имеют форму многовитковой спирали диаметром ~ 1 мм [7]. Форма возникающих фрактальных образований в первую очередь определяется свойствами оксидного слоя, в частности, его сопротивлением. На рис. 3 видно, что траектория распространения пробоя имеет спиральную форму, дополняемую многочисленными ответвлениями, в основном направленными во внешнюю часть спирали. Структуры с иерархией пор вызывают большой интерес. Поры разного размера могут выполнять различные функции. Макропоры могут осуществлять доставку и вывод продуктов реакции. Мезопоры играют роль микро- и нанореакторов, поры с наноразмерами могут быть активными каталитическими центрами [10, 11]. В обычных условиях траектория пробоя симметрична и представляет собой расширяющуюся со временем спираль. При воздействии магнитного поля пробой ориентируется в направлении, задаваемом вектором напряженности этого поля.

В качестве подводящего электрода использовали жидкую галлий-индиевую эвтектику. Такой жидкий контакт при пропускании через него электрического тока совершает колебательные движения вдоль спиралеобразной траектории. Эта траектория, по-видимому, связана со стремлением зонда вернуться в начальное положение в центре спирали. В первоначальный момент происходит туннельный пробой зерен ИТО, а при резком возрастании тока испарение и сублимация его материала. В отличие от обычных электродов, жидкоконтактный галлий-индиевый электрод не сгорает, а точка контакта перемещается из области испаренного материала в соседнюю область практически по круговой траектории из-за стремления вытянутого электрода вернуться в наиболее выгодное вертикальное положение. Контакт области разряда переходит на следующий виток спирали. Размер шага витка определяется амплитудой импульса напряжения, подаваемого на структуру (рис. 3).

Морфологию полученных структур исследовали методами атомно-силовой микроскопии и металлографического компьютерного анализа (рис. 4) [12]. Это позволило произвести расчет фрактальных размерностей по трем методикам (подсчеты кубов, триангуляции, спектра мощности), данные которых представлены в табл. 1. В табл. 1 в первом столбце указаны номера образцов (N) в порядке возрастания их размера, что в свою очередь соответствует возрастанию диаметра спирали фрактальной структуры. Из приведенных данных видно, что расчет фрактальной размерности по методу кубов и методу триангуляции дает зависимости, близкие друг к другу. Методики подробно описаны в работе [13].

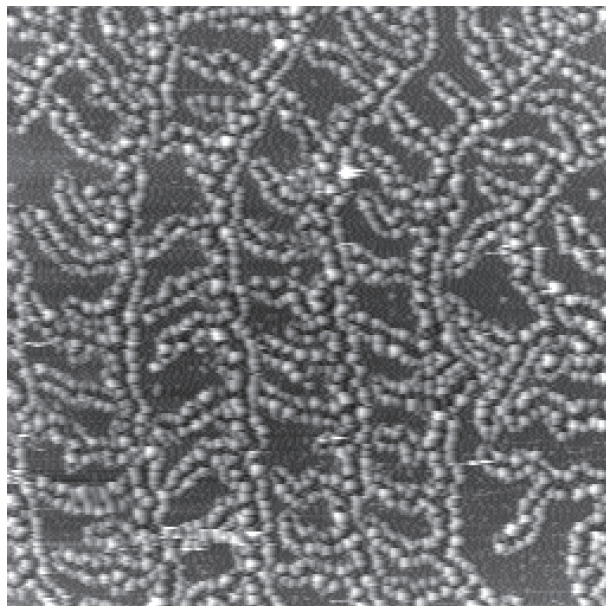


Рис. 4. АСМ-изображение участка спиралевидной фрактальной структуры размером 100×100 мкм.

Зависимость фрактальной размерности, рассчитанной по методике спектра мощности, для некоторых образцов заметно отличается. Причина отличия результатов расчета фрактальной размерности в случае метода спектра мощности связана с тем, что данный метод применим для анализа фрактальных поверхностей, которые можно аппроксимировать суперпозицией синусоидальных отношений. Полученные поверхности в электрическом пробое имеют отклонения от “идеального” случая и дают больший разброс значений, чем подсчет кубов и метод триангуляции.

На некоторых поверхностях все 3 метода дают близкие результаты. Среднее значение фрактальной размерности пробитых областей слабо зависит от размера спиралей и соответствует следующим значениям в зависимости от метода: для метода подсчета кубов $df = 2.4756 \pm 0.0271$, для метода триангуляции $df = 2.5376 \pm 0.0333$, для метода спектра мощности $df = 2.4881 \pm 0.0419$.

Фрактальная размерность сформированных образцов практически не зависит от размеров спиралей. Это свидетельствует о том, что определяющим и являются процессы, происходящие при переключении контактирующей точки в жидком контакте.

Результаты анализа показывают, что у большинства структур спиралевидная траектория пробоя дополняется многочисленными ветвями, в свою очередь имеющими дополнительные отростки на следующем уровне иерархии. Показано, что ширина токовой траектории тока составляла 2–5 мкм, глубина – 500 нм. Важным результатом являлось обнаружение по краям углублений выступов высотой порядка 300 нм, обусловленных возникающим вследствие термоудара сдвигом массы на края токового канала.

Наиболее эффективно анализ поверхности фрактальных структур может осуществляться при изучении энергетики адсорбционных центров [14, 15]. Требуются комплексные всесторонние исследования. Среди этих исследований важное место занимает изучение люминесцентных свойств, позволяющее судить о внутренних процессах перераспределения энергии. Анализ спектров излучения, возникающих

Таблица 1. Результаты расчета фрактальной размерности

<i>N</i>	Подсчет кубов	Триангуляция	Спектр мощности
1	2.46	2.51	–
2	2.42	2.485	2.325
3	2.485	2.56	2.375
4	2.48	2.555	2.395
5	2.46	2.52	2.505
6	2.425	2.435	2.55
7	2.45	2.525	2.51
8	2.435	2.485	2.415
9	2.445	2.525	2.53
10	2.55	2.62	2.505
11	2.54	2.61	2.49
12	2.38	2.425	2.52
13	2.525	2.59	2.5
14	2.56	2.64	2.435
15	2.545	2.63	2.575
16	2.49	2.535	2.575
17	2.435	2.49	2.605

при протекании токов высокой плотности через слои оксидных композиций, показывает, что при формировании спиральных фрактальных структур возникает линейчатая спектральная характеристика с доминантным пиком на длине волны 583 нм (рис. 5, *a*) и дополнительными максимумами, зависящими от параметров оксидного слоя. При формировании лучевых структур наибольшую интенсивность демонстрируют пики на длине волны 410 и 450 нм (рис. 5, *б*). Таким образом, люминесцентный анализ процессов, происходящих при формировании фрактальных структур, позволяет контролировать их тип, что в дальнейшем может быть использовано для контроля параметров создаваемых структур, в том числе при их формировании в условиях промышленных предприятий.

Разрушение тонких слоев ИТО наблюдается при нанесении на поверхность ИТО тонкого полимерного слоя, увеличивающего контраст изображения. В этом случае электрический контакт между ИТО и нитевидным электродом возникает только после электрического пробоя и разрушения полимерной диэлектрической пленки в области контакта нитевидного электрода. Полимерная пленка пробивается при напряжении ~100 В, напряжение после пробоя оказывается приложенным к ИТО, что обеспечивает протекание через ИТО значительного тока. Его протекание по слою ИТО локализовано в узком (около 10 мкм) треке, разогрев которого приводит к деструкции и удалению полимера из трека и, в конечном итоге, разрушению ИТО в области трека.

Нанесение поверх прозрачных оксидных слоев дополнительных пленок полимеров позволяет осуществлять визуализацию процессов пробоя, протекающих в структуре. Возникающая при этом “полимерная фотография” позволяет проводить оценку качества оксидного слоя.

Рассмотрим результаты исследования структур на основе ИТО методом АСМ (рис. 6). На рис. 1 показана картина образования при пробое фрактальной микроструктуры лу-

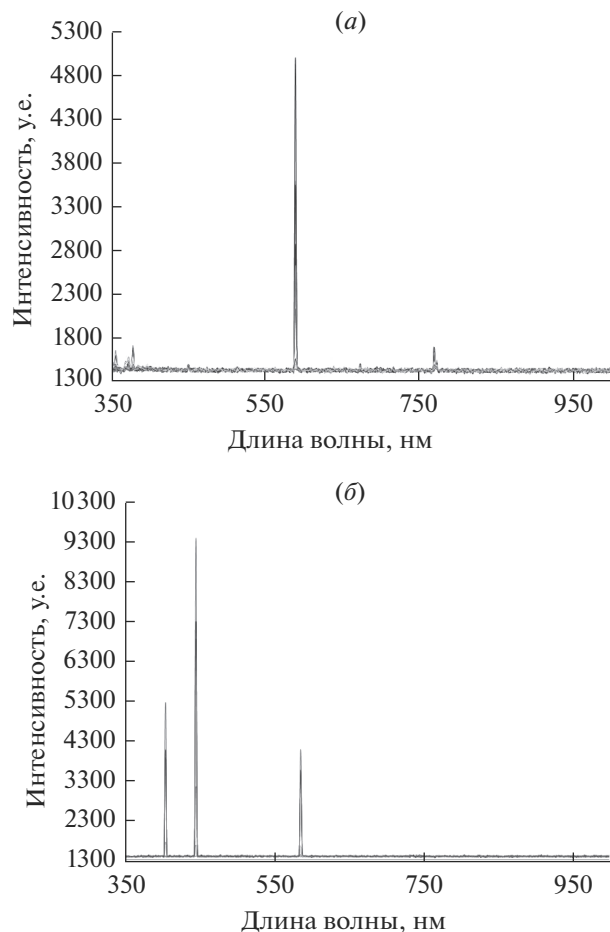


Рис. 5. Спектры излучения, возникающие при пробое слоя ИТО толщиной 3 мкм и сопротивлением 100 Ом на квадрат (а) и 20 Ом на квадрат (б).

чегого типа в слое на основе оксида индия–олова. На двух следующих рисунках показаны картины образования шнуров пробоя в структурах с нанесенными слоями поликарбоната и полиметилметакрилата соответственно. Видно, что вследствие более низкой энергии активации процессов сублимации в полимерных слоях испарение материала происходит со значительно большей интенсивностью, что приводит к существенному разрастанию траектории пробоя и расширению возникающих микроструктур.

Подробно рельеф возникающего трека пробоя продемонстрирован на последнем графике рис. 6. Хорошо видны возникающие по краям трека возвышения, обусловленные сдвигом массы полимерного материала вследствие возникающего в структуре термоудара.

В работе показано, что на поверхности полимерного слоя, нанесенного на слой ИТО, формируется увеличенная “фотография” пробойных процессов, возникающих в контактных слоях. Форма микроструктур определяется параметрами нижнего оксидного слоя в образце. Это позволяет использовать методику полимерной фотографии для

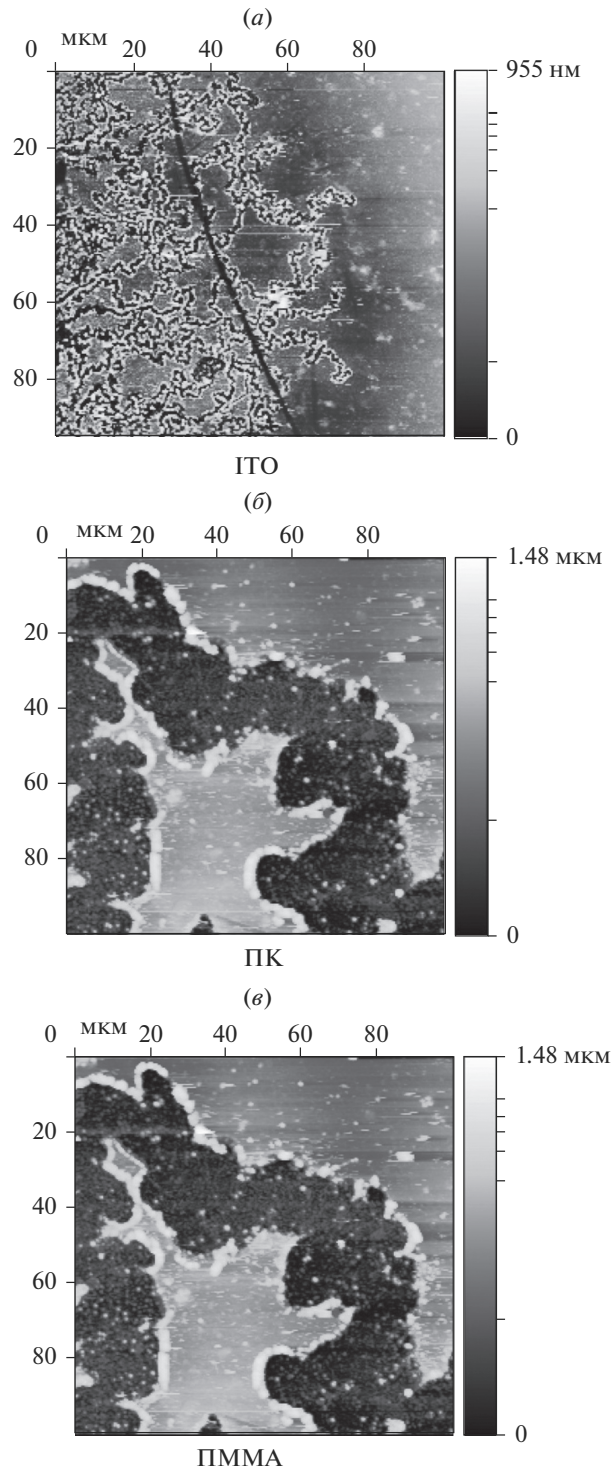


Рис. 6. Формирование протяженных фрактальных микроструктур на поверхности слоев ИТО.

диагностики качества контактных слоев без использования оптической аппаратуры высокого разрешения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы процессы, происходящие при формировании фрактальных микроструктур в проводящих оксидных композициях, сформированных на стеклянных подложках. Разработана и применена установка, позволяющая за счет использования нанозлектрода на основе эвтектической композиции Ga/In создавать высокие локальные напряженности поля и обеспечить диаметр пятна контакта микрометрового размера. Установлено, что в тонких слоях ИТО (толщиной 100–300 нм) разрушения имеют форму отдельных коротких треков длиной 200–400 мкм. В ИТО толщиной более 300 нм разрушения имеют форму многовитковой спирали диаметром ~1 мм. Особенности процессов протекания тока в исследованных структурах во многом определяются тем, что в качестве подводящего электрода использовали жидкую галлий-индиевую эвтектику. Такой жидкий контакт при пропускании через него электрического тока совершает автоколебательные движения вдоль спиралеобразной траектории. В отличие от обычных электродов, жидкоконтактный электрод не сгорает, а точка контакта перемещается из области испаренного материала в соседнюю область практически по круговой траектории из-за стремления вытянутого электрода вернуться в наиболее выгодное вертикальное положение. Размер шага витка определяется амплитудой импульса напряжения, подаваемого на структуру. У большинства структур спиралевидная траектория пробоя дополняется многочисленными ветвями, в свою очередь имеющими дополнительные отростки на следующем уровне фрактальной иерархии.

Работа выполнена в рамках НИР проектной части государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, проект № 16.1750.2017/4.6 и РФФИ № 17-79-20239.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rogers J.A., Someya T., Huang Y.G.* Materials and mechanics for stretchable electronics // *Science*. 2010. V. 327. P. 1603–1607.
2. *Wagner S., Bauer S.* Materials for stretchable electronics // *MRS Bull.* 2012. V. 37. P. 207–217.
3. *Kim D.H., Ghaffari R., Lu N.S., Rogers J.A.* // *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2012. V. 14. P. 113–128.
4. *Fan J.A.* Fractal design concepts for stretchable electronics // *Nature communications*. 2014. V. 5. P. 3266.
5. *Тарасов С.А., Бородзюля В.Ф.* Формирование тонкопленочных фрактальных микро- и наноструктур методом электрического разряда // *Наука и образование: технология успеха*. 2016. С. 84–92.
6. *Thekkekara L.V., Gu M.* Bioinspired fractal electrodes for solar energy storages // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 45585.
7. *Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А.* Анализ особенностей строения фрактальных наноконструкций на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. № 10. С. 16–23.
8. *Goncharov V.D., Sorokin K.S., Yashkardin R.V., Fiskin E.M.* Method of calculating random electromagnetic pulse penetration through the conducting structures // *Proceedings of the 11th International Workshop on the Electromagnetic Compatibility of Integrated Circuits*. 2017. P. 239–241.
9. *Tadtaev P.O., Bobkov A.A., Borodzyulya V.F., Lamkin I.A., Mihailov I.I., Moshnikov V.A., Permyakov N.V., Solomonov A.V., Sudar N.T., Tarasov S.A.* Thin-film fractal nanostructures formed by electrical breakdown // *J. Physics: Conference Series*. 2017. V. 929. P. 012048.
10. *Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Karpova S.S., Alexandrova O.A., Alekseyev N.I., Kuznetsov V.V., Semenov K.N., Startseva A.V., Sitnikov A.V., Olchowitz G., Olchowitz J.M.* Nanostruc-

tured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. № 2. P. 433–439.

11. *Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньков М.Г.* Исследование наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 5. С. 672–684.
12. *Мошников В.А.* Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: Учеб. пособие // СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. 2014.
13. *Ponomareva A.A., Moshnikov V.A., Suchanek G.* Evaluation of the fractal dimension of sol-gel deposited oxide films by means of the power spectral density // *Физика и химия стекла*. 2014. V. 40. № 2. P. 262–267.
14. *Сычев М.М.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов // СПб.: Химиздат. 2016.
15. *Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А.* Управление функциональным составом поверхности и улучшение газочувствительных свойств металлооксидных сенсоров посредством электронно-лучевой обработки // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 6. С. 773–780.