

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
М.В.ЛОМОНОСОВА»

КУРСОВАЯ РАБОТА

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

К защите допускаю:

Преподаватель

О.А.Стрелецкий  
(дата,подпись)

Исполнитель  
Студент группы 206

Н.И.Делегодин  
(дата,подпись)

МОСКВА, 2020

## Оглавление

Введение.....	3
1.Разновидности.....	4
1.1 Алмазные МЭМС(НЭМС).....	4
1.2 Углеродные нанотрубки(УНТ).....	4
1.3 Графен.....	4
2.Свойства различных структур.....	5
2.1 Свойства Алмазных МЭМС.....	5
2.2 Свойства УНТ.....	6
2.3 Свойства графена.....	8
Заключение.....	10
Список использованной литературы.....	11

## **Введение**

В прошлом использовалась технология металл-оксидных полупроводников. Согласно международному плану по развитию полупроводниковой технологии в 2016 году физическая длина полупроводника будет меньше 16 нанометров. Но настолько малые размеры привели бы к сложностям. И на замену пришла технология микроэлектромеханических структур.

Микроэлектромеханические структуры (МЭМС) относятся к устройствам с характеристической длиной от 1 мкм до 1 мм. Когда характерный размер составляет нанометры, то систему называют наноэлектромеханической (НЭМС).

В отличие от области МЭМС, которые в основном базируются на строительстве сверху в низ, ключевые материалы и процессы в НЭМС часто используют технологию строительства снизу вверх чтобы сделать ключевые компоненты для различных систем, таких как нанопроволоки, нанотрубки и двумерные наноструктуры, в том числе графене. Среди многочисленных наноматериалов, основанных на углеродных наноструктура, можно выделить графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Они очень привлекательны благодаря своим уникальным свойствам и сверхмалым размерам.

МЭМС широко используются в автомобильной промышленности, аэрокосмической промышленности, биомедицине, приборостроении. На их основе сделаны акселерометры для подушки безопасности, датчики давления для топлива, датчики контроля давления в шинах, датчики микропузырьков для струйного принтера и другие устройства.

В данной курсовой работе будут описаны разновидности, характеристики и свойства графена, УНТ и алмазных структур.

## 1.Разновидности

### 1.1 Алмазные МЭМС(НЭМС).

Кристаллическая структура алмаза - кубическая с решеткой в 0,357 нм. Особенная химическая структура, сильная и короткая ковалентная связь атомов углерода ( $sp^3$ -связь), дает понять, что алмазы обладают уникальными физическими, химическими, термическими и механическими свойствами. Эти свойства делают алмаз лучшим полупроводником для электронных и фотонных применений, особенно для агрессивной среды. Например, высокочастотный полевой транзистор (FET), глубокие ультрафиолетовые излучатели и детекторы, и термически стабилизированные диоды. Помимо этих впечатляющих результатов, алмаз также считается перспективным кандидатом в МЭМС / НЭМС. Высокоэффективные резонаторы с коэффициентом качества до 116000 были продемонстрированы даже для поликристаллической алмазной пленки. Датчики давления основанные на алмазной МЭМС способны работать при высокой температуре.

### 1.2 Углеродные нанотрубки(УНТ).

Углеродные нанотрубки можно геометрически рассматривать как рулонные листы графена, которые скреплены  $sp^2$  связью в длинную полую трубочку. Одностенные УНТ (ОУНТ) - это свернутый в рулон одиночный графеновый лист. Свойства ОУНТ зависят от того, как она свернута. Ее сворачивание может быть описано хиральным вектором  $\mathbf{C} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$ , где целые числа  $n$  и  $m$  - числа единичных векторов ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ) в гексагональной решетке.  $(n, m)$  индексы определяют хиральность и диаметр ОУНТ.  $n=m$  означает тип УНТ “зубчатые”, а  $m=0$  означает тип УНТ “зигзаг”. УНТ типа “зубчатые” металлические. Другие полупроводниковые ( $n-m$  кратно 3) или квази-полупроводниковые. Многостенная УНТ (МУНТ) - это труба, состоящая из нескольких слоев графена, выглядящих как концентрические цилиндры. МУНТ всегда металлические. Диаметр УНТ колеблется от единиц до сотен нанометров, а длина - от менее чем 1 мкм до миллиметров. Уникальная конфигурация УНТ порождает такие превосходные свойства, как исключительная жесткость, замечательные как термальные, так и различные электронные и электромеханические свойства. Эти превосходные свойства вместе с малыми размерами и малой массой делают УНТ одним из самых привлекательных материалов для НЭМС. Различные НЭМС-устройства основаны на УНТ, такие как датчик массы атомного разрешения, датчик перемещения и высокочастотные (ГГц) резонаторы.

### 1.3 Графен

Графен это плоские однослойные скрепленные  $sp^2$  связью атомы углерода, плотно упакованные в двумерную (2D) сотовую решетку, которая является основным строительным блоком для графита и для материалов всех других размерностей, таких как 0D фуллеренов, 1D УНТ и 3D объемного графита. Традиционная термодинамическая теория показала, что “отдельно стоящий” графен был бы нестабильным и свернулся бы в нанотрубку или

другую изогнутую структуру. Так считалось до 2004 года, пока группа Гейма не обнаружила такой 2D кристалл, что он заинтересовал ученых и на нем были проведены обширные исследования. В открытии графена революционизирует традиционное представление о том, что 2D-Кристалл не является стабильным в отдельно стоящем состоянии. Одной из отличительных особенностей графена является его нулевая пропускная способность безмассовых носителей заряда, которые подчиняются уравнением Дирака. Благодаря своей специальной электронной зонной структуре графен обладает необычными свойствами, такими как сверхвысокая подвижность носителей при комнатной температуре ( $>15000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ ) даже для высокой плотности ( $>10^{12} cm^{-2}$ ), высокая теплопроводность, сверхвысокая жесткость и прочность, гидрофобность поверхности. Эти свойства позволяют графену быть потенциальным кандидатом для НЭМС. Например, известно о слоистых графеновых резонаторах в МГц диапазоне.

## 2.Свойства различных структур.

### 2.1 Свойства Алмазных МЭМС

Механические: модуль Юнга является одним из самых важных параметров. Алмаз обладает исключительным традиционно высоким модулем Юнга - более 1100 ГПа, также дает самую высокую скорость звука  $1,833 \times 10^6$  см/с. Это приводит к высокой резонансной частоте, а значит, и к более высокой скорости переключения, для алмазного луча с теми же размерами, чем у других полупроводников. Алмаз также имеет самые высокие механические свойства: твердость более 100 ГПа и низкий коэффициент трения ( $<0.05$ ). Поэтому он проявляет отличные трибологические свойства с идеальным сроком службы износа в 10000 раз больше, чем у кремния, что обеспечивает долговечность МЭМС-устройствам.

Термические: еще одно ключевое свойство, определяющее надежность МЭМС-переключателей это теплопроводность ( $2400 \frac{Wm}{m \cdot K}$ ), что является самым высоким показателем для алмаза среди полупроводников. Также алмаз является отличным теплоотводом, особенно при высокой плотности тока. Например, 1 Джоуль тепла между двумя контактами в МЭМС переключателях часто приводит к повреждению в зоне контакта. Таким образом, повреждение устройства из-за Джоулевого нагрева может быть предотвращено с помощью алмаза.

Электрические: Алмаз - это широкополосный полупроводник с шириной запрещенной зоны в 5,5 эВ. Это делает Алмаз внутренне изолирующим. Поэтому дополнительных изоляторов, таких как  $SiO_2$ , можно избежать в алмазных устройствах либо электронно, либо электромеханически. Алмаз имеет также высокое пробивное электрическое

поле  $10^7$  В/см, высокую подвижность электронов  $4500 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$  и подвижность дырок  $3800 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ , и высокую скорость насыщения  $2,5 \times 10^7$  см<sup>-1</sup> и  $10^7$  см<sup>-1</sup> для электронов и дырок соответственно.

## 2.2 Свойства УНТ

Механические: углеродные нанотрубки, как ожидается, будут иметь высокую жесткость благодаря связи углерод-углерод  $\text{sp}^2$ . Однако точного значения модуля Юнга все еще нет. Были проведены численные экспериментальные и модельные работы для определения модуля Юнга для УНТ. Сначала модуль Юнга для МУНТ был измерен с помощью просвечивающего электронного микроскопа измеряя среднеквадратичные амплитуды колебаний дугообразного МУНТ в диапазоне температур от комнатной температуры до 800 °С. Среднее значение модуля Юнга составило 1800 ГПа для 11 трубок с различными значениями от 400 ГПа до 4150 ГПа. Авторы выявили тенденцию к более высоким модулям Юнга при меньших диаметрах труб. Этот же метод был использован для измерения модуля Юнга для ОУНТ, которые показали, что значение  $1300 \pm 600$  ГПа. Среднее значение модуля Юнга, измеренное методом АСМ-наноиндентирования для двойных МУНТ, было установлено, что оно составляет  $810 \pm 410$  ГПа, а для кантилеверного типа МУНТ составил около 1260 ГПа. При растягивающем напряжении, значения модуля Юнга варьировались от 320 до 1470 ГПа (среднее значение 1002 ГПа). Другие методы, такие как оптическое отклонение, вызванное магнитным возбуждением для ОУНТ, электромеханический резонанс, измерения при сканировании электронным микроскопом привели к падению значений до 100–1000 ГПа. Разброс экспериментальных данных по модулю Юнга возможно связан с наличием структурных дефектов в УНТ, а также с отсутствием четко определенного местоположения образца и неопределенность в получении данных. Были также проведены многочисленные теоретические симуляции осуществленные для получения значения модуля Юнга для УНТ такие, как атомное моделирование и численная континуумная механика. Для ОУНТ с диаметрами в 1 нм, модуль Юнга был оценен в 5500 ГПа. В модели с жесткой привязкой значения модуля Юнга были оценены для нескольких хиральных и ахиральных ОУНТ в 1240 ГПа. Механическое поведение МУНТ было исследовано с помощью моделирования молекулярной динамики с помощью межатомного потенциала Терсоффа, который показал, что значение модуля Юнга находится между 850 и 1160 ГПа. Было обнаружено, что модуль Юнга зависит от межатомного потенциала, типа загрузки, радиуса нанотрубки и хиральности. Это было определено с помощью аналитического подхода к атомистическому моделированию, и он объяснил расхождение в значении модуля Юнга.

Термические: эти свойства основаны на сочетании равновесия и моделировании неравновесной молекулярной динамики УНТ. Было

показано, что теплопроводность достигает огромного значения в  $6600 \frac{Вт}{м*К}$ . Более ранние экспериментальные результаты показали, что теплопроводность пачек ОУНТ составила  $30 \frac{Вт}{м*К}$ , значительно ниже, чем теоретические значения, которые были обусловлены межфазным рассеянием между соединениями трубок. Позже оказалось, что теплопроводность была равна  $3000 \frac{Вт}{м*К}$  при комнатной температуре для суспендированного индивидуального МУНТ (при диаметре  $d = 14$  нм и длине мостового сегмента 2,5 мкм), измеренная с помощью нагрева Джоуля. Аналогичная методика была использована для измерения термической проводимости ОУНТ с длиной 2,6 мкм и диаметром 1.7 нм. Для таких параметров значение теплопроводности достигло  $3500 \frac{Вт}{м*К}$ . Трехфононное рассеяние второго порядка между двумя акустическими модами и один оптический режим привел к незначительному снижению теплопроводности круче, чем для зависимости  $1/T$ . Была измерена теплопроводность для индивидуальной МУНТ с наружным диаметром 20 нм и внутренним диаметром 10 нм с использованием метода  $3\omega$ . МУНТ был смоделирован как одномерный диффузионный переносчик энергии и его теплопроводность была оценена в  $300 \pm 20 \frac{Вт}{м*К}$  при комнатной температуре. Однако было установлено, что субстрат повлиял на измеренные значения. Теплопроводность в отдельно стоящем ОУНТ и трубке, основанной на кремниевой подложке составляет  $1750 \pm 230 \frac{Вт}{м*К}$  и  $219 \pm 19 \frac{Вт}{м*К}$ , соответственно. Также, теплопроводность увеличивается с увеличением длины УНТ в диапазоне от 0,5 до 7 мкм. Большое расхождение измеренной теплопроводности также может быть обусловлено структурными различиями или дефектами внутри трубок.

Электрические: электрические свойства сильно привязаны к внутренней структуре нанотрубки, дефектам, решетчатым колебаниям, которые распространяются внутри трубки, границе раздела между трубками и металлическим контактам. Из-за одномерной природы УНТ и сильной ковалентной связи, взаимодействия УНТ с макроскопическими металлическими электродами приводят к квантованной проводимости. Сопротивление УНТ можно описать как  $R = \frac{h}{2e^2 M}$ , где  $h$ -постоянная Планка,  $e$ -заряд электрона, а  $M$ -количество мод в УНТ с энергиями между уровнем Ферми на электродах. Проводимость УНТ может быть даже лучше, чем у меди. Была измерена электрическая проводимость у индивидуального металлического ОУНТ с использованием двухточечного зонда, показавшего, что сопротивление УНТ составляет десятки КОм и интерфейсное сопротивление в 1 МОм за счет электродов. Четырехточечный зонд был использован для измерения удельного сопротивления УНТ. Удельное сопротивление варьировалось от полупроводникового (5,8 Ом\*см) до

металлического ( $7,5 \times 10^{-5}$  Ом\*см). Для металлических МУНТ с диаметром 100 нм и длиной 25 мкм, сопротивление было всего лишь 40 Ом.

Теоретическая работа показала, что удельное сопротивление УНТ зависело от длины, колеблясь от  $10^{-4}$  Ом\*см до  $10^{-6}$  Ом\*см, когда длина варьировалась от 1 до 100 мкм. Максимальная плотность тока для металлического УНТ составила  $4 \times 10^9$  А\*см<sup>-2</sup>.

### 2.3 Свойства графена

Механические: объемный графит сам по себе очень анизотропен. Модуль Юнга в плоскости графита достигает 920 ГПа. Механические свойства как однослойного, так и многослойного графена были изучены экспериментально и теоретически. Механические свойства графена можно измерить с помощью наноиндентирования или с помощью механической вибрационной резонирующей техники. Модуль Юнга графеновых листов варьировался от 250 до 1000 ГПа, что может быть обусловлено методами измерения и качеством графеновых листов. Была измерена упругость и внутренняя прочность на разрыв отдельно стоящих монографеновых мембран (1 или 1,5 мкм в диаметре) методом АСМ наноиндентирования. Модуль Юнга был равен 1000 ГПа, а внутренняя прочность была равна 130 гПа при толщине 0.335 нм. Эти значения достигли теоретического предела графена. Были измерены эффективные константы для стопок графеновых листов (менее 5), подвешенных над фотолитографическими углублениями в диоксиде кремния. Было обнаружено, что модуль Юнга составляет 500 ГПа для дважды зажатых балок. Также сообщается о модуле Юнга в 250 ГПа для химически выведенных единичных листов. Модуль Юнга для несколько-слойных графеновых листов, выведенный из резонансной частоты, должен был составлять 1000 ГПа. Некоторые граничные собственные моды в частотном резонансном спектре предполагали неоднородное напряжение с максимумом до 1,5 ГПа в образцах. Это неравномерное напряжение должно было быть учтено в исследованиях по электронным и механическим свойствам графена. Также был изучен модуль Юнга графена теоретически, путем моделирования молекулярной динамики и последующего наблюдения тепловых колебаний. Расчет показал, что модуль Юнга увеличивался по мере увеличения размера графена и насыщался при определенной толщине. В диапазоне температур от 100 до 500 К, модуль Юнга увеличивался с 950 до 1100 ГПа по мере повышения температуры. Модуль Юнга сохранялся почти неизменным, если процент беспорядочности был ниже 5% и постепенно снижался после дальнейшего увеличения процента беспорядочности. В молекулярном моделировании симуляция согласуется с другими методами, такими как метод плотного связывания. Упругие свойства графеновых листов также зависят и от хиральности.

Термические: объемный графит имеет базальную теплопроводность в  $1000 \frac{Вт}{м*К}$ , обеспечивая хорошую основу для высокой теплопроводности графенового листа. Теоретические расчеты были основаны на отличной



теплопроводности графен. Была исследована теплопроводность идеального однослойного и двуслойного графена. Внутренняя теплопроводность графена была изотропна и составила около  $2200 \frac{Вт}{м*К}$  при 300 К, а также она зависит от количества слоев. Также была показана зависимость от  $T^{-1}$  при более высоких температурах. Была исследована теплопроводность в однослойном состоянии графена с помощью конфокальной микро-комбинационной спектроскопии. Измеренная при комнатной температуре теплопроводность составила до  $5300 \frac{Вт}{м*К}$ , которая была получена для однослойного графена. Было показано на примере закона Видемана-Франца то, что теплопроводность была фононно-доминирующей.

Электрические: объемный графит известен как очень хороший проводник с низким удельным сопротивлением в диапазоне от 9 до 40 Ом\*мкм. Графен рассматривается как полупроводник с нулевым зазором. Электрические свойства графена зависят от методов его получения. Графен выращенный из объемного графита показывает лучшие электронные характеристики и электрические свойства. Измерения показали, что механически отшелушенный графен показал удивительно высокую подвижность электронов ( $>20\,000 \frac{см^2}{В*с}$ ) при комнатной температуре при электронной плотности  $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Кроме того, подвижность не зависела от температуры между 10 К и 100 К, что подразумевало доминирующий механизм рассеяния дефектов. Удельное электрическое сопротивление графенового листа составляло порядка  $10^{-8}$  Ом\*м, меньше удельного сопротивления серебра. Было измерено удельное сопротивление многослойного графена, полученного из насыпного графита. Была использована электронная лучевая литография для конструирования электродов и изготовления устройств, состоящих из параллельных нановолокон шириной от 16 до 52 нм и длины от 0,2 до 1 мкм на подложке из диоксида кремния. Графеновые нановолокна шириной до 16 нанометров имели пропускную способность по току около  $10^8 \text{ А/см}^2$  это в тысячу раз больше, чем у меди. Дальнейшие исследования показали, что плотность тока пробоя графеновых нановолокон имела отношение к удельному сопротивлению. На проводимость может повлиять введение точек разрыва. Было показано то, что проводимость графена может быть увеличена на один порядок, если добавить дефекты вакансий углерода.

### **Заключение.**

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что углеродные покрытия предоставляют широкий спектр различных полезных свойств. Углеродные покрытия являются крайне полезными и на данный момент применяются в различных устройствах. Также они являются основополагающими элементами микроэлектромеханических систем. Однако точные значения и природа некоторых свойств не изучены до конца, что дает простор для их исследования.

### **Список использованной литературы.**

1. "C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries" Electrochemical and Solid-State Letters.
2. "Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications" Mechanical Engineering Department, Berkeley Sensor and Actuator Center, University of California at Berkeley, United States
- 3." Carbon as a MEMS material: micro and nanofabrication of pyrolysed photoresist carbon" Int. J. Manufacturing Technology and Management, Vol. 13, Nos. 2/3/4, 2008.
- 4." Carbon-Based Materials: Growth, Properties, MEMS/NEMS Technologies, and MEM/NEM Switches" Sensor Materials Center, National Institute for Materials Science (NIMS), Namiki, Tsukuba, Ibaraki, Japan 09 Jun 2011.
5. "Diamond and amorphous carbon MEMS" MRS BULLETIN/APRIL 2001