

*И.Л. Башмаков, Ф.Н. Капуцкий*

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО- И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
ЗАДАННОЙ ГЕОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ  
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ**

Создание функциональных элементов рецепции и обработки информации в электронике, высокочувствительных элементов сенсорных устройств, излучателей и приемников средств связи и др. включает в себя, как минимум, две стадии: химический синтез соединения, как правило, сложного состава, и получение из него изделия определенной геометрической формы. Например, важнейшим элементом сверхпроводниковой микроэлектроники является мостик, т.е. узкий перешеек, соединяющий два не связанных участка сверхпроводника. Мостиковые структуры используются как Джозефсоновские элементы в сквид-магнитометрах, в детекторах СВЧ диапазона и в других устройствах [1]. Технология изготовления мостиков включает механическую или химическую обработку керамики или пленки [1]. Создание "воздушных", т.е. не имеющих контакта с подложкой, мостиков значительно сложнее и представляет формирование многослойных структур с использованием фотолитографии и последовательное применение нескольких операций травления [2]. Механические и химические методы изготовления мостиков обладают таким недостатком, как неконтролируемое нарушение межзеренных границ: в первом случае за счет образующихся трещин, во втором — в результате проникновения травителя в межзеренные границы.

Известные методы "конструирования" нанкоразмерных упорядоченных поверхностных структур (типа пчелиных сот) из различных материалов, основанные на литографии, включая и электронно-лучевую литографию, хотя и имеют высокую разрешающую способность, предполагают использование сложного дорогостоящего оборудования и поэтому ограничены в применении [3].

Возможность синтеза неорганических соединений сложного химического состава с одновременным приданием им определенной физичес-

кой формы, по нашему мнению, открывается при использовании в качестве предшественников химически модифицированных целлюлоз в виде волокон и двумерных микросеток, дотированных неорганическими компонентами. На их основе нами получены некоторые практически важные материалы, в частности, тонкие керамические волокна состава  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и изделия из них, мезоскопические упорядоченные сетчатые структуры из углерода и карбида кремния, а также и металлические кобальтовые структуры.

Высокотемпературная сверхпроводимость металлооксидной керамики, в частности  $YBaCuO_x$ , открывает возможность использования ее в виде протяженных структур (например, тонких волокон) в криоэлектронике для изготовления устройств типа микросоленоидов, замкнутых контуров и других изделий более сложной геометрической формы.

Известные способы получения тонких волокон высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП), основанные на термообработке металлоорганического предшественника, получаемого экструзией или спиннингованием [4, 5], не позволяют синтезировать достаточно тонкие и гибкие волокна, что затрудняет изготовление из них изделий сложной формы. Основной проблемой при создании изделий из ВТСП помимо хрупкости является также резкое ухудшение (или исчезновение) сверхпроводящих свойств в результате проводимых технологических операций. Вследствие этого актуальной задачей является разработка технологии создания ВТСП-компонентов сложной формы, которая исключала бы механическую обработку или деформацию изделия.

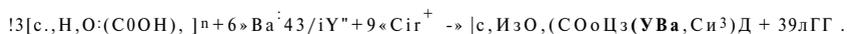
Нами предлагается новая методика получения волокон ВТСП  $YBaCuSb_x$ , и изделий из них. Она основана на использовании в качестве предшественника тройной соли карбоксилированной целлюлозы, содержащей иттрий, барий и медь в моль-атомном соотношении "1-2-3" и ее термообработке в определенном температурно-временном режиме.

Синтез волокон по предлагаемому нами методу включает в себя следующие стадии:

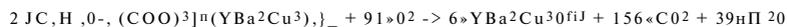
1. Окисление целлюлозы (вискозных нитей) последовательным воздействием на нее подпой кислоты и оксида азота (IV) до трикарбоксилцел. поллозы (ТКЦ) [6], согласно схеме:



2. Синтез иттрий-барий-медной соли ТКЦ путем ионного обмена из водных растворов соответствующих ацетатов [7]:



3. Термоокисление волокон  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Сигсоли ТКЦ, приводящее к образованию сверхпроводящих волокон  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ :



Простейший вариант получения волоком состоит в нагреве металлоцеллюлозного предшественника на воздухе в течение 2-3 часов до  $920^\circ C$ , выдержке при этой температуре 2-3 часа и охлаждении в токе кислорода. Такая методика пригодна для получения сверхпроводящей волоконной шихты, но не обеспечивает необходимого качества для производства токопроводящих волоконных элементов. Источниками дефектов являются локальный нагрев образца вследствие его окисления и интенсивное газовыделение при пиролизе предшественника. Для устранения этих недостатков режим термообработки усложнен за счет введения дополнительных ступеней:

- I - отгонки летучих фракций в бескислородной атмосфере при подъеме температуры до  $650^\circ C/2ч$  до образования угольно-металлооксидной композиции;
- II - окисления угольно-металлооксидной композиции в токе газа с низким (5-7%) содержанием кислорода при  $650^\circ C/5ч$  до образования металлооксидной композиции;
- III - выдержки при  $920-930^\circ C/5ч$  в токе сухого воздуха. Эта стадия обеспечивает протекание твердофазного синтеза и кристаллизацию фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ;
- IV - плавного охлаждения в токе кислорода.

Приведенный режим термообработки, найденный экспериментально, позволяет получать хорошо микроструктурпробавные и текстурпробавные волокна  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Рентгенографическое определение текстуры проводилось согласно [8]. При варьировании температуры на этапе III термообработки установлено, что между размерами кристаллитов и степенью текстуры материала наблюдается корреляция: резкое увеличение степени текстуры происходит в тот момент, когда размер кристаллитов ( $d$ ) превышает радиус волокна. В качестве условной меры текстуры сверхпроводящего образца принято следующее соотношение:

Этот факт можно объяснить тем, что только те кристаллиты, плоскости которых ориентированы вдоль оси волокна, имеют возможность неограниченного роста и поглощают кристаллиты другой ориентации. Такого рода "естественный" отбор и формирует текстуру (рис.1).

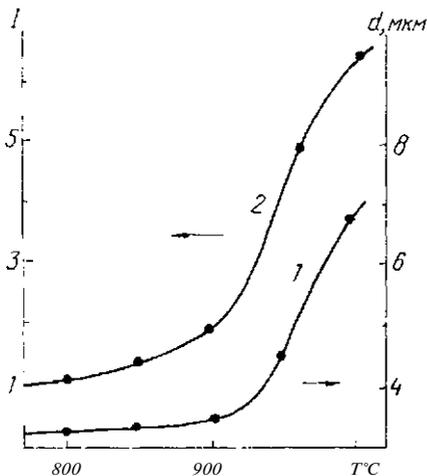


Рис. 1. Зависимость фактора текстуры  $I$  (1) и среднего размера зерен кристаллитов  $d$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , (2) от температуры отжига  $Y$ ,  $-Ba$ ,  $-Si$ ,  $-$ соли ТКЦ

Установленные нами закономерности синтеза керамических волокон купрата ипрпя-барня с использованием в качестве предшественника иттрий-барий-медной соли ТКЦ послужили основой для создания следующих криогенных компонентов: связанных сверхпроводящих контуров (диаметр контура 100 мкм, диаметр нити 20 мкм), микросолепидов (диаметр соленоида 300 мкм, диаметр нити 20 мкм), трансформаторов магнитного потока. На рис. 2 представлены макеты однослойного соленоида и замкнутого контура, полученных с использованием в качестве предшественника волокон  $Yi-Bai-Cu^{\wedge}-sojiii$  ТКЦ. Технология создания упомянутых деталей и устройств состоит в термообработке предшественника, имеющего определенную геометрическую форму, зафиксированную на оправках из диоксида циркония. В этом случае синтез сверхпроводника и формирование изделия происходят одновременно. Измерения на образцах-"свидетелях" четырехзондовым методом показали, что критическая температура сверхпроводящих нитей, образующих перечисленные выше устройства, составляет 92К, а критическая плотность тока при 77К —  $3 \cdot 10^3$  А/см<sup>2</sup>.

Способ формирования волоконных мостиков  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  из  $YrBa_2Si$ -Сщ-соли ТКЦ также исключает какую-либо механическую или химическую обработку сверхпроводящего материала. Сущность способа состоит в том, что сверхпроводящий мостик  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  формируется непосредственно на подложке путем термоокисления  $Yi-Bai-Cuoxrin$  ТКЦ в виде тонких волокон.

Формирование сверхпроводящих мостиковых структур включает следующие стадии:

1. Изготовление покрытия  $YBa^{\wedge}Cu^{\wedge}Oy_{..}$  на подложке, имеющей зазор (шель) шириной 50-100 мкм.

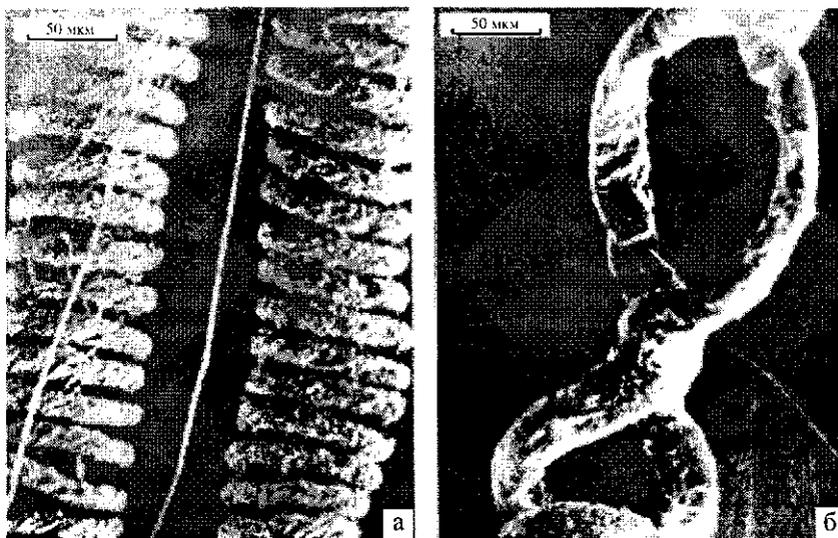


Рис. 2. Макет микросолоноида (а) и замкнутого контура (б) на основе керамических волокон состава  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , полученных термической обработкой  $Y$ ,- $Ba^2$ - $Si$ ,-соли ТКЦ

2. Укрепление волокон  $YBa_2$ - $Si^3$ -соли ТКЦ на подложке таким образом, чтобы они пересекали зазор.
3. Термоокисление волокон металлоцеллюлозного соединения на подложке до образования волоконного мостика  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

Конкретно каждая из стадий реализовывалась следующим образом.

Покрyтия толщиной до 50 мкм создавались на подложках методом пиролиза иттрий-барий-медной соли ТКЦ [9, 10]. Подложки с узким зазором изготавливались из двух пластинок сапфира или поликристаллического  $Al_2O_3$ , прикрепленных к подложке из  $Al_2O_3$  при помощи оксидной связки состава  $BaO/CuO$ . Для создания мостиковых структур использовались пучки  $YBa_2$ - $Si^3$ -соли ТКЦ из 10-100 волокон, которые фиксировались на подложке при помощи поливинилацетатного клея. Термообработка волокон на подложке производилась по температурно-временной схеме, приведенной выше.

Сверхпроводящее волокно, образующее мостик, имеет гранулярное строение с типичной для поликристаллического  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  формой зерен. При использовании моноволокна  $Y$ ,- $Ba^2$ - $Si^3$ -соли ТКЦ с низким заполнением его катионами  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Si^{2+}$  ( $< 0,05$  ммоль/г) мостик представляет собой цепочку последовательно соединенных между собой кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (рис. 3а). Результаты микросондового анализа

волоконных мостиков показали соответствие их состава формуле  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Характеристики сверхпроводящих материалов и, следовательно, устройств на их основе удастся существенно улучшить за счет повышения степени ориентации кристаллитов в волокне. Необходимым условием для создания текстуры в материале является наличие градиента концентрации компонентов вдоль образца. Такой подход нами был использован для улучшения микроструктуры и текстуры мостиков. Градиент концентрации в кристаллизующемся мостике создается за счет того, что опоры, между которыми он располагается, имеют различный состав. А именно, одна керамическая опора соответствует стехиометрии "1-2-3", а другая имеет избыток меди и бария. Ее состав выражается формулой:  $(YBa_2Si_2O_{7.1})_0.8-(BaSi_2O_3)_0.2$ . Небольшой избыток меди и бария не приводит к исчезновению сверхпроводящих свойств покрытия опоры. На рис. 36 представлена микроструктура волоконного мостика, полученного по этой технологии. Как видно из рисунка, увеличение зерен и формирование текстуры начинается в той части мостика, которая примыкает к опоре с избытком меди и бария. Эта часть волокна имеет монокристаллическое строение на значительной длине (правая сторона рис. 36). По мере удаления от места контакта с опорой, структура волокна переходит в крупноблочную, а затем мелкокристаллическую (левая сторона рис. 36). Увеличение времени или максимальной температуры термообработки приводят к полной рекристаллизации мостика и формированию нитевидно-

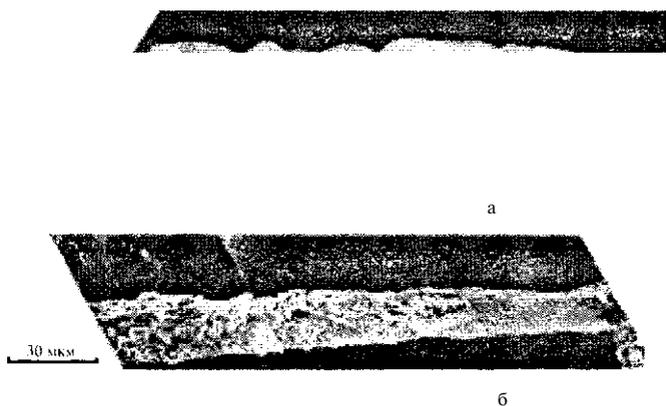


Рис. 3. Микроструктура мостиков: *a* — фрагмент мостика, состоящего из отдельных последовательно соединенных кристаллитов  $YBa_2Cu_3O_7-x$ ; *б* — волоконный мостик, сформированный между опорами различного состава: правая опора —  $(YBa_2Cu_{0.7x})(BaCu_2O_3)_u$ , левая опора —  $YBa_2Cu_3O_7-x$ .

го монокристалла. Обнаруженный эффект формирования текстуры за счет градиента концентрации меди, вероятно, связан с потоком легкоплавкой эвтектики  $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ , вызванным диффузионными и капиллярными силами. Следует отметить, что преимущественная ориентация ярко выражена только в условиях градиента концентрации компонентов вдоль волокна. Избыток меди и бария (независимо от способа их введения) благоприятствует росту крупных игольчатых кристаллов, но при отсутствии их градиента ориентация кристаллитов выражена слабо.

Вольт-амперные характеристики мостика толщиной 50 мкм при 77 К представлены на рис. 4. Величина  $J_c$  для этого образца составляет  $8 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ .

Таким образом, предложенный нами способ позволяет формировать мостиковые структуры достаточно сложной формы без использования каких-либо операций механической и химической обработки. Характерная особенность этой методики состоит в том, что синтез сверхпроводника и формирование устройства происходят одновременно. Кроме того создание тангенциального концентрационного градиента при синтезе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  из целлюлозного волоконного предшественника позволяет эффективно управлять микроструктурой мостика.

Принципиально новые возможности по получению материалов с широким спектром функциональных свойств и иными по уровню размерности и морфологии элементами устройств из них открываются при использовании структурно упорядоченных сеток на основе нитроцеллюлозы.

Нами разработаны химические принципы получения углерода, карбида кремния и кобальта с одновременным структурированием их в мезоскопические сетки с ячейками преимущественно гексагональной формы. Технологическая схема получения всех перечисленных структурированных материалов одина и включает в себя две основные стадии: изго-

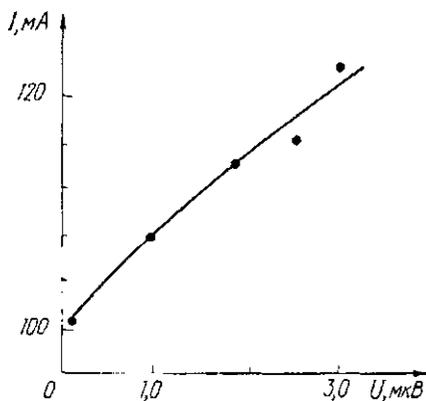


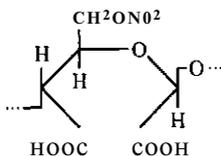
Рис. 4. Вольт-амперная характеристика волоконного мостика  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  толщиной 50 мкм, снятая при температуре 77 К

товление предшественника заданной геометрии и его термическую обработку в определенном температурно-временном интервале.

Для получения низкоразмерного предшественника сетчатой формы нами был использован принцип формирования пространственных структур на границе фаз двух несмешивающихся жидкостей, нижней из которых является вода, а верхней — тонкая пленка раствора полимера. На его основе ранее [11, 12] были получены и использованы как тест-объекты для просвечивающей электронной микроскопии нитроцеллюлозные микросетки.

Помимо нитроцеллюлозы (НЦ), в качестве исходного материала для получения полимерных микросеток нами впервые использована карбоксилированная нитроцеллюлоза (КНЦ). Путем введения карбоксильных групп у С<sup>2</sup> и С<sup>3</sup> элементарного звена макромолекулы целлюлозы и последующего нитрования окисленной целлюлозы удастся получить образцы КНЦ, растворимые в тех же растворителях, что и НЦ. В то же время наличие в КНЦ ионогенных групп позволяет проводить равномерное, на молекулярном уровне, ионообменное введение в полимерную матрицу неорганических катионов.

Получение исходных полимеров, содержащих нитроэфирные группы, проводилось обработкой целлюлозы смесью азотной и серной кислот [13]. Содержание связанного азота в образце, определенное по Кьельдалю [14], равнялось 10,3 мас.%, что близко по составу динитрату целлюлозы. КНЦ синтезировалась путем предварительного частичного окисления С<sup>2</sup> и С<sup>3</sup> элементарного звена макромолекулы целлюлозы [6] и последующего нитрования дикарбоксилцеллюлозы в тех же условиях, что и целлюлозы. Полученная КНЦ содержала 5,5 мас.% СООН-групп и 11,9 мас.% связанного азота. Такой функциональный состав КНЦ отвечает среднестатистическому динитрату целлюлозы, в котором каждое седьмое элементарное звено макромолекулы содержит дикарбоксилатную группировку. Химическое строение элементарного звена, содержащего СООН-группы, можно представить следующей формулой:



Средняя степень полимеризации НЦ и КНЦ определялась по методике, приведенной в [15], и равнялась соответственно 400 и 150. Растворение НЦ и КНЦ проводилось в бинарной смеси амилацетат — этанол при соотношении компонентов 10 : 3. Оптимальная концентрация

исходных растворов, пригодных для получения микросеток, найдена экспериментально и находилась в пределах 0,85-0,95 г/100 мл.

Получение микросеток из НЦ и КНЦ проводили следующим образом. В вакуумный эксикатор, нагретый до 50°C, помещали стакан с дистиллированной водой, охлажденной до температуры, близкой к 0°C. На водную поверхность наносили каплю раствора полимера. При этом из-за разности в поверхностном натяжении воды и полимерного раствора происходило растекание капли по водной поверхности с образованием жидкой пленки. После чего в эксикаторе создавалось разряжение порядка 1,0-1,3 кПа, что обеспечивало удаление растворителя из жидкой пленки, конденсацию на ее охлажденной поверхности паров воды, нагретых от стенки эксикатора, и затверждение пленки. Методика получения микросеток НЦ и КНЦ несколько модифицирована по сравнению с [11,12] за счет стандартизации внешних факторов (температуры водной поверхности, создания определенного разряжения в реакторе и др.). Оптимизация таких параметров, как концентрация раствора полимера, степень полимеризации НЦ и КНЦ и отношение объема капли полимерного раствора к площади растекания по водной поверхности, на которой образуется жидкая пленка, позволила в конечном итоге получать воспроизводимые по морфологии однослойные микросетки.

Термическую обработку микросеток, полученных на основе НЦ и КНЦ, проводили в электропечи (СНОЛ 2,6.2,5.1/11- ИЗ) с программным обеспечением в вакууме при остаточном давлении  $P = 1,33 - 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. Скорость подъема температуры составляла 10 град/мин. Максимальная температура термообработки при получении углеродных и кобальтовых структур равнялась 800-950°C, карбидных (SiC) — 1100-1300°C.

Исследование морфологии и рельефа сетчатых структур проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ S-806, Hitachi, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, H-800, Hitachi, Япония). Для определения элементного и фазового состава использовались Оже-спектроскопия (сканирующий Оже-микрондзонд РН1-660, Perkin Elmer, USA) и рентгеноспектральный анализ (сканирующий микроскоп JEOL TSM-840 A).

Типичные микроструктуры сеток, полученные из растворов НЦ и КНЦ, представлены на рис. 5 (а, в). Необходимо отметить, что процесс структурирования, протекающий в полимерных пленках, является весьма чувствительным и зависит не только от перечисленных выше факторов, но и от предыстории НЦ, а также содержания в ней нитроэфирного азота. В некоторых случаях (для НЦ, имеющей наименьший разброс по фракционному составу) удается получать микросетки практически правильной формы с гексагональной симметрией ячеек (рис. 5б).

Спонтанное пространственное структурирование на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей вода - раствор полимера, по крайней мере по внешним проявлениям, подобно тому, что наблюдается в

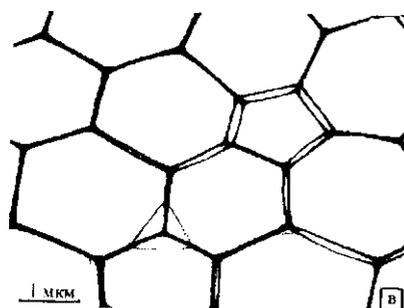
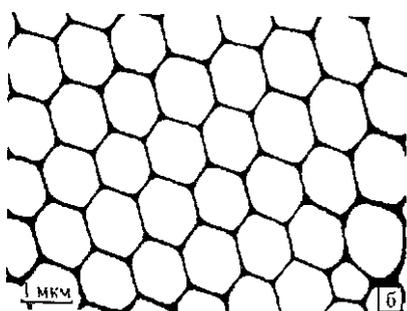
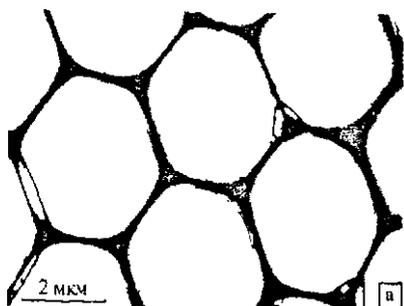


Рис. 5. Электронные микрофотографии сеток, полученных из растворов на основе НЦ (а, б) и КНЦ (в)

тонких слоях ньютоновских жидкостей в неравновесных условиях вследствие проявления эффекта Бенара-Марапони [16]. Вместе с тем известно, что полимеры в неравновесных условиях подвергаются фазовому распаду [17]. Неравновесные условия в нашем случае создаются за счет испарения растворителя. При быстром испарении растворителя с поверхности тонкой пленки температура ее резко снижается, и пары воды конденсируются на охлажденной поверхности пленки. Поскольку для тройной системы НЦ (КНЦ)-амилацетат-этанол вода не является растворителем, то изменение состава смеси приводит к осаждению полимера, т.е. разделению раствора на фазы. Можно предположить, что переход от структуры концентрированных растворов к микросеткам происходит в результате сочетания процессов фазового распада и спонтанного структурирования надмолекулярных элементов, образующихся при фазовом распаде, вследствие проявления эффекта Бенара-Марангони. Наблюдаемые размеры и, прежде всего, ширина перемычек сеток 50-300 им (рис. 5) указывают на участие в их конструировании надмолекулярных образований второго порядка типа фибрилл [18].

Получение углеродных сетчатых структур, как уже отмечалось, проводилось путем термических твердофазных превращений НЦ мик-

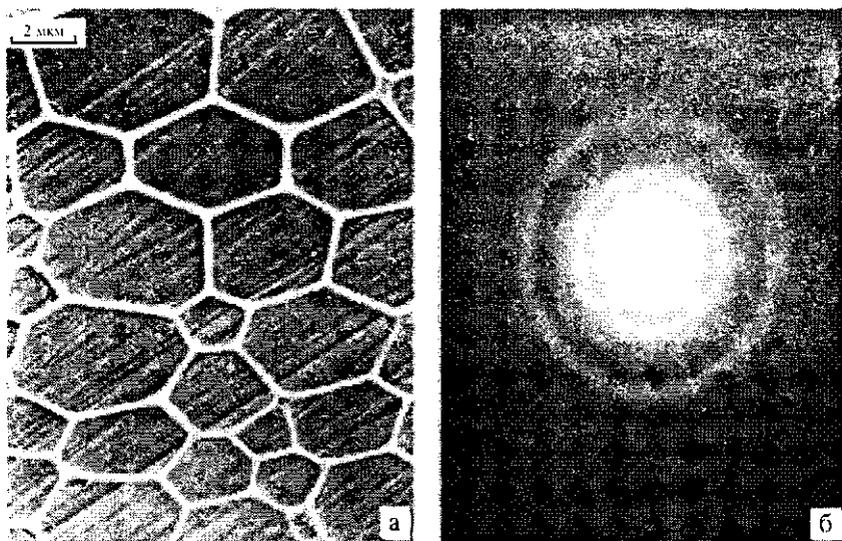


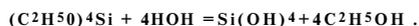
Рис. 6. Электронная микрофотография углеродной сетки из НЦ микросетки (а) и ее дифрактограмма (б)

росеток при температурах 800-950°C в вакууме ( $P=1.33$  Па). Неожиданным, на первый взгляд, является тот факт, что высокотемпературный отжиг НЦ микросеток протекает без их полного автокаталитического разложения до простейших газообразных продуктов. Причины такого поведения тонких пленок НЦ могут быть связаны как с быстрым отводом первичных газообразных продуктов, катализирующих распад НЦ [19], так и с рассеиванием выделяющейся теплоты в окружающее пространство. После отщепления нитратных групп от НЦ полимерный остов претерпевает превращения, близкие к тем, что имеют место при термическом разложении целлюлозы [20] и формировании из нее углеродных материалов. Теоретический выход углерода при такой схеме разложения НЦ не превышает 28,6 мас.%. На рис. 6а приведена микроструктура углеродной сетки, полученной на основе НЦ сетки при термической обработке ( $t=950^\circ\text{C}$ ). Как видно из рис. 6, углеродные микроструктуры полностью сохранили фактуру целлюлозного предшественника. Анализ электронной дифрактограммы углеродной сетки указывает на наличие в ее структуре определенного порядка (рис. 6б).

Первые исследования свойств углеродных мезоскопических структур, проведенные нами [21], показали некоторую особенность электропроводности, которая проявляется в нелинейности и ступенчатости

вольтамперных характеристик (рис. 7). Подобное поведение углеродных низкоразмерных сетчатых структур объяснено на основе модели случайной сети сопротивлений, когда при наличии достаточно сильного локального поля непроводящий канал может переходить в проводящее состояние [22].

Получение мезоскопических сеток карбида кремния проводилось с использованием того же предшественника, что и углеродных. Отличие состояло только в том, что в раствор НЦ добавлялось рассчитанное количество тетраэтоксисилана (ТЭОС) для необходимой стехиометрии между углеродом и кремнием 1:1 с учетом теоретического выхода углерода при термическом разложении тонкой пленки НЦ с содержанием связанного азота, близким к динитрату целлюлозы. Каплю исходного раствора НЦ наносили на поверхность подкисленной до pH 1-2 воды для более полного гидролиза ТЭОС по реакции:



В результате гидролиза ТЭОС образовывалась ортокремниевая кислота ( $SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), включенная в структуру НЦ. После перевода пленок в твердое состояние их помещали на подложки из кремния. Модифицированные ТЭОС НЦ пленки отжигались в вакууме ( $P - 1.33$  Па) в температурном интервале  $1000-1300^\circ C$ . Полученные структуры представлены на рис. 8. Образование фазы карбида кремния подтверждено данными Оже-спектроскопии. Известно [23], что реакция карбидообразования между углеродом и диоксидом кремния протекает при температурах выше  $1400^\circ C$ .

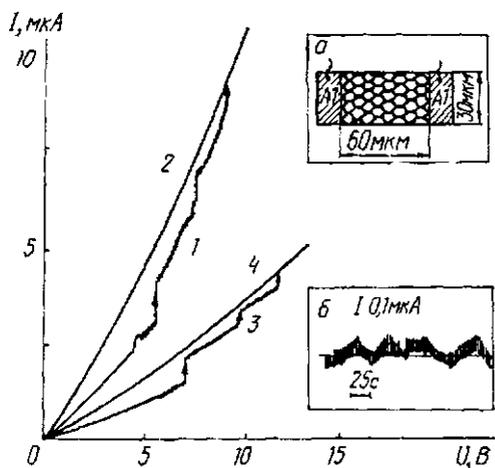


Рис. 7. Типичные вольт-амперные характеристики сетчатых углеродных структур: 1, 2 —  $T = 300$  К; 3, 4 —  $T = 77$  К; а — геометрия типичного образца; б — форма волны осциллирующего тока

Снижение температуры образования фазы карбида кремния до 1000-1300°C в нашем случае может быть связано с высокой активностью SiO<sub>2</sub>, который равномерно распределен в углеродной матрице и имеет субмикронные размеры первичных частиц.

Наряду с углеродными и карбидными определенными интерес представляют металлические упорядоченные структуры. Однако непосредственное введение в раствор НЦ неорганической составляющей, как это осуществлялось при получении карбидных структур, не всегда обеспечивает формирование из него микросеток правильной формы с преимущественным включением тех или иных неорганических компонентов в перемычки ячеек микросетки. В этой связи для получения Со-содержащих сеток нами впервые в качестве исходного материала использована КНЦ. При замене НЦ на КНЦ катионы металлов вводятся в уже сформированную микросетку с образованием полимерной соли за счет ионообменной реакции между протонами карбоксильных групп и катионами кобальта:

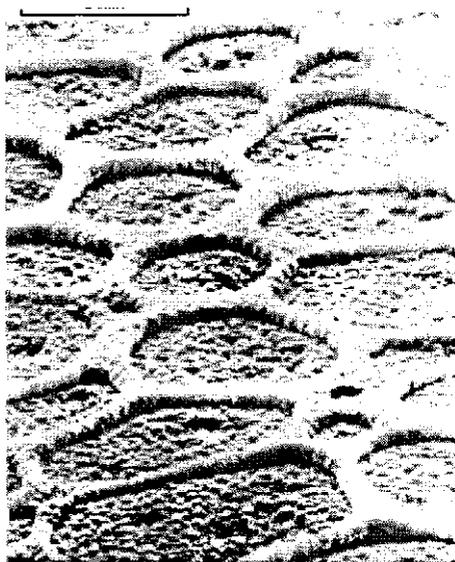
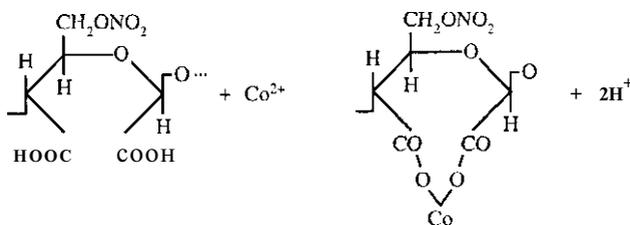


Рис. 8. Электронная микрофотография SiC сетки на кремниевой подложке



Реакция протекает при выдерживании микросетки КНЦ на поверхности водного 0,5М раствора ацетата кобальта в течение 2-х часов. После завершения ионообменной реакции Со-КНЦ сетка переносилась на подложку из поликора (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или диоксида кремния и подвергалась отжигу в вакууме (P= 1.33 Па) при температуре 950°C. Появление в продукте отжига фазы кобальта может быть связано с декарбоксилированием и раз-

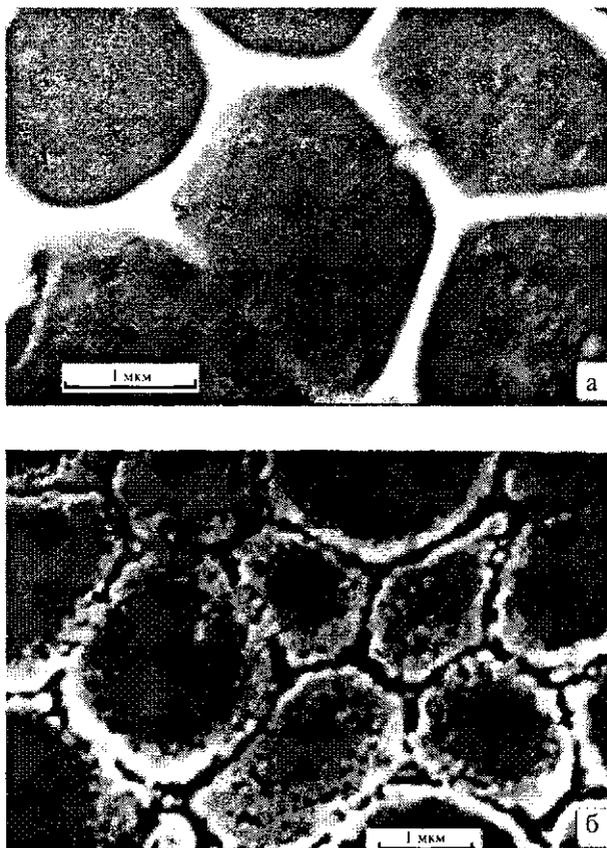


Рис. 9. Электронные микрофотографии фрагментов Со-сеток на подложках: а —  $\text{SiO}_2$ , б —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

ложением Со-дикарбоксилатной группировки с образованием СоО и последующим восстановлением его по реакции:



На рис. 9 приведены фрагменты Со-содержащих сеток с шириной перемычек в ячейках около 300 нм. Наличие фазы кобальта в них подтверждается данными рентгеноспектрального анализа. Исследование магнитных свойств кобальтовых мезоскопических сеток не выявило в них суперпарамагнетизма, присущего ультрадисперсным магнитным частицам [24]. Очевидно, что образующиеся при термической обработке

## Получение микро- и мезоскопических неорганических материалов

Со-КНЦ микросеток частицы кобальта из-за их высокой дисперсности легко сплавляются в сплошные сетчатые структуры уже при температуре 950°C, которые обладают такими же ферромагнитными свойствами, что и массивные Со-содержащие материалы.

Следует отметить, что влияние химического состава подложки на формирование кобальтовой фазы в продукте отжига Со-КНЦ сетки проявляется весьма существенно. При использовании подложки из  $Al_2O_3$  в продукте отжига помимо кобальта фиксируется также углерод, тогда как на подложке из  $SiO_2$  перемычки из кобальта не содержат углерода. Простые расчеты, если исходить из обменной емкости КНЦ, показывают, что продукт отжига Со-КНЦ сетки должен содержать избыток углерода. Взаимодействие же углерода с  $Al_2O_3$  при температурах отжига термодинамически маловероятно даже с учетом высокой активности углерода в матрице. Отсюда в продукте фиксируется помимо кобальта углерод. Отсутствие же в конденсированной фазе углерода на подложке из диоксида кремния при отжиге под вакуумом может быть объяснено с учетом параллельно протекающей реакции:



Различия в физико-химических процессах, имеющих место при термической обработке Со-КНЦ на подложках из  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , приводят и к существенным отличиям в морфологии полученных мезоскопических структур (см. рис. 9).

Таким образом, показана принципиальная возможность получения однослойных пространственно-структурированных микросеток НЦ и КНЦ с неорганическими компонентами и их термоконверсии в низкоразмерные углеродные, карбидные и металлические материалы с полным воспроизведением сетчатой структуры предшественника. Обнаружено существенное снижение температуры образования фазы карбида кремния (до 1000-1300°C) в сверхтонкой структуре по сравнению с объемными образцами. Состав и морфология продуктов отжига полимерных сеток зависит не только от возможных химических реакций между углеродом и введенными неорганическими компонентами, но и от выбора типа подложки.

Перманентные углеродные, карбидные и металлические сетки могут быть получены на подложках с контактами либо перенесены на них, после чего становится возможным изучение их функциональных свойств. Подобные материалы могут найти практическое применение при создании связанных проволочных путей [25], массивов квантовых точек [3] и мезоскопических колец для незатухающих токов [26]. Как в случае с волоконным предшественником, так и предшественником сетчатой фоп-

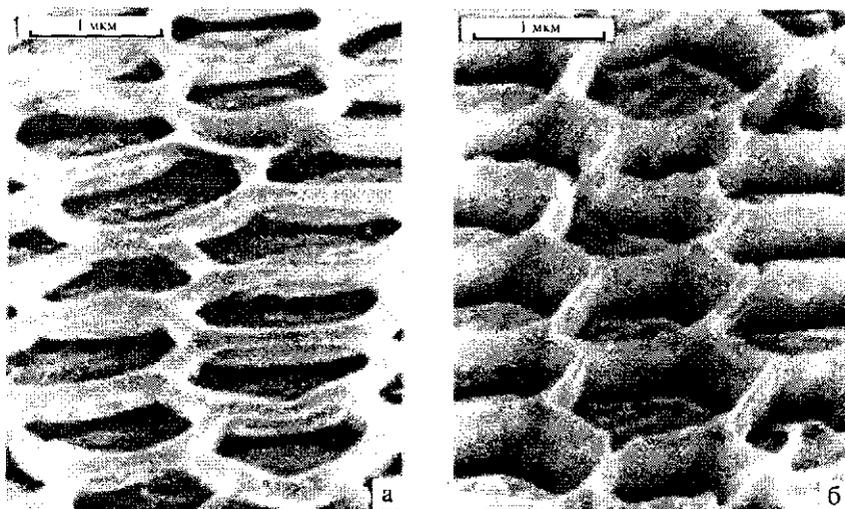


Рис. 10. Микроструктура НЦ сетки (а), используемой в качестве маски при ионном травлении, и поверхность арсенида галлия после травления (б) (сканирующий режим съемки)

мы можно проводить непосредственно "синтез" элементов функциональных устройств путем термоконверсии целлюлозного остова.

Упорядоченные сетки НЦ, имеющие гексагональную симметрию ячеек, успешно использованы нами также в качестве масок при ионном травлении двумерных полупроводниковых структур. На рис. 10 показана микроструктура сетки НЦ, которая размещалась на поверхности арсенида галлия (а), и поверхность арсенида галлия после ионного травления (б), негативно отображающая гексагональную конфигурацию ячеек НЦ сетки. Такие структуры из-за пространственного ограничения движения носителей заряда в них представляют интерес как искусственные массивы квантовых проводочных путей [3]. Они, судя по [25-28], могут найти применение в качестве функциональных элементов мезоскопической электроники. В основе известных способов получения периодических мезоскопических массивов квантовых полупроводниковых структур лежат прецизионные методы электронно-лучевой литографии и сухого травления, что возможно только при наличии дорогостоящего технологического оборудования. В нашем способе изготовления подобных структур, наряду с получением перспективной во многих отношениях [29] гексагональной конфигурации массива поверхностной структуры арсенида галлия, удастся добиться того же уровня разрешения размеров перемычек в ячейках (100 нм и менее), что и в традиционной литографии.

Таким образом, представленное в данной работе направление исследований, на наш взгляд, заполняет определенную нишу по проблеме получения ряда практически важных материалов, так как позволяет объединить стадии химического синтеза и изготовления функционального элемента или изделия в едином технологическом цикле.

Проводимые нами исследования перспективны при создании композиционных низкоразмерных элементов и систем, в которых один из компонентов представляет собой кластерные включения в волоконной или сетчатой матрице другого. В этом отношении особого внимания заслуживают целлюлозные предшественники, содержащие ионогенные СООН-группы, наличие которых в полимерной матрице позволяет осуществлять дозированное введение в ее состав катионов различной природы. При удалении путем термического отжига целлюлозной органической связующей можно получать неорганические композиты, в которых основная фаза присутствует в форме волокна или микросетки, а допирующая — в виде низкоразмерных включений. Такие исследования проводятся нами, и они направлены на создание современной элементной базы различных функциональных устройств, работающих на квантово-химических эффектах.

## Литература

1. Changxin F., Lin S., Bocai Jun L. // *Solid. State. Commun.* 1987. № 64. P. 689.
2. Station T.G., Cole B.E., Kruse P.W. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol.57, № 1. P. 99.
3. Weiss D., Richter K., Vesiliadou E. // *Surface. Sci.* 1994. Vol. 305. P. 408-418.
4. Peterson I. // *Sci. New.* 1988. Vol. 133. P. 406-410.
5. Tiefel T.H., Jin S., Sherwood R.C., Van Dorer R.B. // *J.Appl. Phys.* 1988. Vol. 66. Pt. 2. P. 5896-5901.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.
7. Капуцкий Ф.Н., Башмаков И.А., Соловьева Л.В. и др. // *Ж. прикл. химии.* 1993. Т. 66, № 8. С. 1837-1842.
8. James C.W. Chien, Ben Ming Gong, Xiangi Mu // *J.Polym.Sci.: A.* 1990. Vol. 28. P. 1999-2033.
9. Новиков В.П., Матвеев А.Т., Викторов И.В. и др. // *Сверхпроводимость: Физ., хим., техн.* 1989. Т. 2, № 12. С. 178-182.
10. Капуцкий Ф.Н., Башмаков И.А., Новиков В.П. и др. // *Ж. прикл. химии.* 1994. Т. 67, № 4. С. 571-576.
11. Стефанов С.Б., Граф И.А. // *Биофизика.* 1962. Т. 7, № 3. С. 357.
12. Северин В.М., Климовицкий А.М., Власенко Н.А. Авт. свидетельство СССР № 1749947 // *Бюл. изобр.* 1992, № 27.

13. Бытеиский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. П., 1974. 206 с.
14. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и нолумикрометоды органической функционального анализа. М., 1973. 576 с.
15. Сарыбасва Р.И., Шолохова Л.С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985. 164 с.
16. Thcss A., Orszag S.A. // *J. Fluid Mech.* 1995. Vol. 283. P. 201-230.
17. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М., 1981. 363 с.
18. Каргин В.А. // *Успехи химии.* 1966. Т. 35, № 6. С. 1007.
19. Андреев К.К., Самсонов Б.С. Теория взрывчатых веществ. М., 1968.
20. Ермоленко И.Н., Люблнпер Н.П., Гулько Н.В. Элсментосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982. 272 с.
21. Капуцкий Ф.Н., Башмаков И.А., Григорьева И.М. и др. // *Вещь АН Беларусь Сер. хiМ. н.* 1997. № 4. С. 62-66.
22. Geten Y. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 57, № 24. P. 3097-3100.
23. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А. и др. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Ми., 1991. 255 с.
24. Wemsdorfer. // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78, № 12. P. 7192-7195.
25. Van der Zant H.S.J., Webster M.N., Romijn J. et al. // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, № 7. P. 340-350.
26. Levy L.P., Dolan G., Dunsmuir J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 64. № 17. P. 2074-2077.
27. Weiss D., Roukes M.L., Menschig A., Grambow P., Klitzing K.von, Weinman G. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 66, № 21. P. 2790-2793.
28. Nihey F., Hwang S.W., Nakamura KM *Phys. Rev. B.* 1995. Vol.51, №.7. p. 4649-4652.
29. Krauss T., Song Y.P., Thorns S. // *Electr. Lett.* 1994. Vol. 30, № 17. P. 1444-1446.